



**Dalila Ariane dos Santos Leonor**

Licenciada em Engenharia do Ambiente

## **Micro plásticos em águas e sedimentos da costa algarvia**

Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia do Ambiente, Perfil Engenharia Sanitária

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Doutora Maria Paula de Oliveira Sobral, Pro-  
fessora Associada, FCT NOVA

Co-orientadora: Doutora Carla Maria Ferreira Mesquita Palma,  
Chefe da Divisão de Química e Poluição do Meio  
Marinho, Instituto Hidrográfico

Presidente: Prof.<sup>a</sup> Doutora Maria da Graça Madeira Martinho  
Arguente: Doutora Ana Filipa da Silva Bessa

Vogais: Prof.<sup>a</sup> Doutora Maria Paula de Oliveira Sobral  
Prof.<sup>a</sup> Doutora Marta Susana Silvestre Gouveia Martins



**Dezembro de 2020**

---

---

### **Microplásticos em águas e sedimentos da costa algarvia**

Copyright © Dalila Ariane dos Santos Leonor, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



---

## Agradecimentos

À professora Paula Sobral e à engenheira Carla Palma, agradeço todo o apoio, incentivo, orientação, paciência e disponibilidade na elaboração da presente dissertação.

À professora Maria Alexandra Teodósio da Universidade do Algarve e mais uma vez à Engenheira Carla Palma do Instituto Hidrográfico pela disponibilização das amostras de plâncton e sedimentos, respetivamente.

À aluna Diana Rodrigues, pela disponibilidade, orientação e apoio prestado aquando da realização deste trabalho.

Aos membros do Centro de Ciências do Mar e do Ambiente (MARE), por todo o auxílio, em especial à aluna Bárbara Sá, pela ajuda disponibilizada durante a elaboração da dissertação.

Ao aluno Gonçalo Gomes, pela ajuda e apoio durante a análise FTIR das amostras.

À minha colega e amiga Inês Camilo, pela humildade, compreensão, apoio e incentivo, desde a escolha do tema da dissertação até a sua concretização.

À minha família, em especial a minha mãe pelo carinho, motivação, paciência e ajuda neste trabalho e em todos os momentos da minha vida.

Aos meus amigos e ao meu namorado pela força e apoio transmitido, não só durante a elaboração desta dissertação, mas também durante todo o percurso até chegar à esta etapa.



---

## Resumo

Microplásticos são polímeros sintéticos com tamanhos variados entre 1  $\mu\text{m}$  e 5 mm, podendo a origem ser primária, correspondendo aos fabricados com tamanhos reduzidos ou secundária, resultante da fragmentação de itens maiores.

Várias pesquisas sobre a poluição por microplásticos têm sido desenvolvidas em todo o mundo, no entanto, é ainda limitado o conhecimento sobre a sua distribuição e abundância ao longo da costa portuguesa. Assim, este estudo tem por objetivo caracterizar e quantificar a abundância de microplásticos em amostras de plâncton e sedimentos recolhidas na costa algarvia, entre Sagres e Portimão. A natureza química dos microplásticos foi determinada com o apoio da técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformação de Fourier (FTIR).

Foram identificados microplásticos na superfície da água em concentrações médias de  $0,08 \pm 0,09 \text{ MP.m}^{-3}$ , na coluna de água com  $7,36 \pm 7,96 \text{ MP.m}^{-3}$  e nos sedimentos marinhos com  $62,96 \pm 61,75 \text{ MP.kg}^{-1}$  de sedimento seco. As fibras e os fragmentos foram identificados à superfície, na coluna de água e nos sedimentos, verificando-se a ocorrência de filmes apenas na coluna de água. Houve uma predominância das mesmas cores (incolor, azul e preto) nas águas e nos sedimentos, embora em quantidades diferentes. Registou-se a ocorrência de polímeros PET (41%), PP (33%) e Rayon (15%) à superfície, PET (33%), PP (26%) e PUR (17%) na coluna de água e de PET (38%), PAcr (21%) e PA (18%) nos sedimentos. A maioria dos microplásticos foram identificados nas classes de comprimentos  $[0,10 - 0,50]$  e  $]0,50 - 1,00]$  mm.

O estudo permitiu confirmar que os sedimentos marinhos são sumidouros de microplásticos, sugerindo que as principais fontes possíveis de microplásticos na região poderão ser as descargas de águas residuais domésticas, atividades de pesca, turismo e embarcações locais.

**Palavras-chave:** Microplásticos, Águas marinhas, Sedimentos marinhos, FTIR, Portugal





## Abstract

Microplastics are synthetic polymers with sizes varying between 1  $\mu\text{m}$  and 5 mm, and the origin can be primary, corresponding to those manufactured with reduced or secondary sizes, resulting from the fragmentation of larger items.

Several research on the form by microplastics have been developed worldwide, however, knowledge about distribution and availability along the Portuguese coast is still limited. Thus, this study aims to characterize and quantify the abundance of microplastics in the form of plankton and sediments collected on the Algarve coast, between Sagres and Portimão. The chemical nature of microplastics was specified with the support of Fourier Transformation Infrared Spectroscopy (FTIR).

Microplastics were identified on the water surface in average concentrations of  $0,08 \pm 0,09 \text{ MP.m}^{-3}$ , in the water column with  $7,36 \pm 7,96 \text{ MP.m}^{-3}$  and in marine sediments with  $62,96 \pm 61,75 \text{ MP.kg}^{-1}$  of dry sediment. The fibers and fragments were identified on the surface, in the water column and in the sediments, and films only occurred in the water column. There was a predominance of the same colors (colorless, blue and black) in the water and sediments, although in different amounts. Detected polymers were PET (41%), PP (33%) and Rayon (15%) on the surface, PET (33%), PP (26%) and PUR (17%) in the water column and PET (38%), PAcr (21%) and PA (18%) in sediments. Most microplastics identified belonged to the  $[0,10 - 0,50]$  and  $] 0,50 - 1,00]$  mm length classes.

The study confirms that marine sediments are sinks for microplastics, suggesting that the main possible sources of microplastics in the region may be such as domestic wastewater discharges, fishing activities, tourism and local vessels.

**Keywords:** Microplastics, Marine waters, Marine sediments, FTIR, Portugal.



# Índice

1. Introdução .....	1
1.1. Contextualização .....	2
1.2. Objetivos .....	8
1.3. Plástico e Microplástico .....	9
1.3.1. Microplásticos e contaminantes persistentes .....	11
1.4. Descrição do problema .....	12
1.5. Contributos previstos .....	14
1.6. Organização documental .....	15
2. Estado da arte .....	17
2.1. Microplásticos – Um dos principais poluentes dos oceanos .....	17
2.1.1. Microplásticos em águas superficiais .....	18
2.1.2. Microplásticos na coluna de água e no fundo dos oceanos .....	20
2.1.3. Microplásticos nos sedimentos .....	21
2.1.4. Microplásticos em sistemas de águas doces e estuários .....	22
2.2. Métodos de extração de microplásticos .....	23
2.2.1. Recolha .....	23
2.2.2. Processo de digestão .....	25
2.2.3. Separação densimétrica .....	26
2.2.4. Filtração .....	27
2.2.5. Caracterização morfológica e física .....	27
2.2.6. Caracterização química .....	27
3. Metodologia .....	30
3.1. Área de estudo .....	30
3.2. Amostras de plâncton .....	31
3.2.1. Recolha das amostras .....	31
3.2.2. Procedimento laboratorial .....	33
3.3. Amostras de sedimentos .....	35
3.3.1. Recolha das amostras .....	35
3.3.2. Procedimento laboratorial .....	37
3.4. Filtração .....	40
3.5. Identificação, caracterização química e quantificação .....	42
3.6. Controlo de contaminação .....	44
3.7. Tratamento estatístico .....	45
4. Resultados .....	47
4.1. Microplásticos em águas .....	47
4.2. Microplásticos em sedimentos .....	54
4.3. Análise FTIR .....	59
4.3.1. Águas .....	59
4.3.2. Sedimentos .....	60
4.3.3. Resumo FTIR .....	61
4.4. Tratamento estatístico .....	63
4.5. Microplásticos encontrados .....	63

---

5. Discussão.....	71
5.1. Microplásticos em águas .....	71
5.2. Microplásticos em sedimentos .....	74
5.3. Polímeros de plástico em águas e sedimentos.....	77
6. Conclusão .....	83
7. Referências Bibliográficas.....	86

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1.1</b> - Vantagens e desvantagens da utilização do plástico em alguns setores (Fonte: APA, 2020; GESAMP, 2016; Plastics Europe, 2019).....	5
<b>Tabela 1.2</b> - Diferentes plásticos para diferentes utilizações - polímeros mais produzidos, respetivas abreviaturas, utilizações mais comuns e símbolos de reciclagem (adaptado de Daily e Hoffman, 2020; GESAMP, 2016; Wang et al., 2016). .....	9
<b>Tabela 1.3</b> - Gama de tamanhos de plásticos frequentes em ambientes marinhos (Fonte: GESAMP, 2016; Miller et al., 2017).....	10
<b>Tabela 3.1</b> - Dados de recolha das amostras de plâncton pelos arrastos horizontais.....	32
<b>Tabela 3.2</b> - Dados de recolha das amostras de sedimentos. ....	37
<b>Tabela 4.1</b> - Apresentação geral dos polímeros identificados na superfície, coluna de água e sedimentos a partir da análise FTIR.....	62

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.1</b> - Diferentes processos de transporte de plástico– Influência dos organismos na movimentação de plásticos inicialmente flutuantes (adaptado de Van Sebille et al., 2020). .....	3
<b>Figura 1.2</b> - Representação esquemática das fontes de entrada de detritos plásticos no mar (forma oval), os compartimentos oceânicos onde os detritos ocorrem (formas retangulares) e os processos pelos quais estes se movem entre os compartimentos (adaptado de Harned et al., 2017). ....	4
<b>Figura 1.3</b> - Produção de plástico por setor na Europa em 2018 (adaptado de Plastics Europe, 2019). ....	6
<b>Figura 1.4</b> - Tipos e quantidades de plástico produzidos na Europa em 2018 (adaptado de Plastics Europe, 2019). ....	10
<b>Figura 1.5</b> - Interações com microplásticos no ambiente marinho, sua transferência entre águas e sedimentos (setas sólidas) e transferência entre níveis tróficos (setas tracejadas) (Fonte: Chen, 2015). ....	13
<b>Figura 2.1</b> - Distribuição global da produção de plástico (Adaptado de Plastics Europe, 2019). .....	17
<b>Figura 2.2</b> - a) Rede neuston e b) Rede manta (Fonte: Chen, 2015) .....	24
<b>Figura 3.1</b> - Localização da área de estudo (Fonte: Google Earth). ....	30
<b>Figura 3.2</b> - Estações de recolha das amostras de plâncton (Fonte: Google Earth) .....	31
<b>Figura 3.3</b> - Frascos utilizados para o armazenamento das amostras de plâncton recolhidas .	32
<b>Figura 3.4</b> - Diagrama representativo das várias fases de processamento das amostras de plâncton. ....	33
<b>Figura 3.5</b> - Separação por densidade das amostras recolhidas por arrasto horizontal (A) e vertical (B). ....	35
<b>Figura 3.6</b> - Estações de recolha das amostras de sedimentos (Fonte: Google Earth). ....	36
<b>Figura 3.7</b> - Diagrama representativo das várias fases de processamento das amostras de sedimentos. ....	37
<b>Figura 3.8</b> - Bolhas formadas durante o processo de digestão das amostras de sedimentos. .	38
<b>Figura 3.9</b> – Unidade de Isolamento de Microplásticos de Sedimentos (SMI). ....	39
<b>Figura 3.10</b> - Sistema de filtração por vácuo. ....	41
<b>Figura 3.11</b> - Filtros resultantes do processo de filtração das amostras de plâncton, armazenados em caixas de Petri individuais. ....	42
<b>Figura 3.12</b> - Lupa binocular Leica® MZ 125 utilizada para a análise visual dos microplásticos. .....	43
<b>Figura 3.13</b> - Sistema Spotlight 200i da PerkinElmer.....	44
<b>Figura 4.1</b> - Ocorrência de microplásticos (MP.m <sup>-3</sup> ) em cada região de estudo, na superfície e coluna de água. ....	48
<b>Figura 4.2</b> - Ocorrência de microplásticos (MP.m <sup>-3</sup> ) em cada estação de amostragem, na superfície (I) e coluna de água (II) das regiões de estudo. ....	49
<b>Figura 4.3</b> - Ocorrência de microplásticos (MP.m <sup>-3</sup> ) por tipo em cada região de estudo, na superfície (I) e coluna de água (II). ....	50

<b>Figura 4.4</b> - Ocorrência de microplásticos (MP.m <sup>-3</sup> ) por tipo em cada estação de amostragem, na superfície (I) e coluna de água (II) das regiões de estudo. ....	50
<b>Figura 4.5</b> - Ocorrência de microplásticos (MP.m <sup>-3</sup> ) por cor em cada região de estudo, na superfície (I) e coluna de água (II). ....	51
<b>Figura 4.6</b> - Ocorrência de microplásticos (MP.m <sup>-3</sup> ) por cor em cada estação de amostragem, na superfície (I) e coluna de água (II) das regiões estudo. ....	52
<b>Figura 4.7</b> - Ocorrência de microplásticos (MP.m <sup>-3</sup> ) por classes de comprimento em cada estação de amostragem, na superfície (I) e coluna de água (II) das regiões estudo. ....	53
<b>Figura 4.8</b> - Ocorrência de microplásticos (MP.m <sup>-3</sup> ) por classes de comprimento, em todas as estações de amostragem na superfície (I) e coluna de água (II), das regiões de estudo. ....	54
<b>Figura 4.9</b> - Ocorrência total de microplásticos e ocorrência por tipo (MP.kg <sup>-1</sup> ) nos sedimentos, em cada região de estudo. ....	55
<b>Figura 4.10</b> - Ocorrência de microplásticos nos sedimentos (MP.kg <sup>-1</sup> ) em cada estação de amostragem, das regiões de estudo. ....	56
<b>Figura 4.11</b> - Ocorrência de microplásticos nos sedimentos (Fibras.kg <sup>-1</sup> ) por cor, em cada região de estudo. ....	57
<b>Figura 4.12</b> - Ocorrência de microplásticos nos sedimentos (Fibras.kg <sup>-1</sup> ) por cor em cada estação de amostragem das regiões de estudo. ....	57
<b>Figura 4.13</b> - Ocorrência de microplásticos nos sedimentos (MP.kg <sup>-1</sup> ) por classes de tamanho em cada região de estudo. ....	58
<b>Figura 4.14</b> - Ocorrência de microplásticos (MP.kg <sup>-1</sup> ) por classe de tamanho nas diferentes estações de amostragem, em cada região de estudo. ....	58
<b>Figura 4.15</b> - Ocorrência de microplásticos (MP.kg <sup>-1</sup> ) por tipo de sedimento nas diferentes estações de amostragem de cada região de estudo. ....	59
<b>Figura 4.16</b> - Ocorrência de microplásticos (MP.kg <sup>-1</sup> ) por tipo de polímero em cada região de estudo, na superfície (I) e coluna de água (II). ....	60
<b>Figura 4.17</b> - Ocorrência de microplásticos (MP.m <sup>-3</sup> ) por tipo de polímero em cada estação de amostragem das regiões de estudo, na superfície (I) e coluna de água (II). ....	60
<b>Figura 4.18</b> - Ocorrência de microplásticos (MP.kg <sup>-1</sup> ) por tipo de polímero nos sedimentos de cada região de estudo. ....	61
<b>Figura 4.19</b> - Ocorrência de microplásticos (MP.kg <sup>-1</sup> ) por tipo de polímero, nos sedimentos de cada estação de amostragem das regiões de estudo. ....	61
<b>Figura 4.20</b> - Fotografias de alguns microplásticos identificados na superfície e coluna de água. I) Fragmento preto (PE); II) Fibra transparente (PET); III) Fragmento branco (PP); IV) Fragmento preto (LDPE); V) Filme azul (EVA); VI) Fibra branca (PS). ....	64
<b>Figura 4.21</b> - Espectro resultante da análise de um fragmento preto identificado na superfície da água da estação de Ferragudo (Portimão). ....	64
<b>Figura 4.22</b> - Espectro resultante da análise de um fragmento branco identificado na superfície da água na estação de Ferragudo (Portimão). ....	65
<b>Figura 4.23</b> - Espectro de referência do PP. ....	65
<b>Figura 4.24</b> - Espectro resultante da análise de um fragmento preto identificado na superfície da água da estação de Facho (Portimão). ....	66
<b>Figura 4.25</b> - Espectro de referência do LDPE. ....	66
<b>Figura 4.26</b> - Espectro resultante da análise de um filme azul identificado na coluna de água da estação de Praia de Beliche (Sagres). ....	66

---

<b>Figura 4.27</b> - Espectro de referência do EVA.....	67
<b>Figura 4.28</b> - Espectro resultante da análise de uma fibra branca identificado na superfície da água na estação de Fortaleza de Beliche (Sagres). ....	67
<b>Figura 4.29</b> - Fotografias de alguns microplásticos identificados nas amostras de sedimentos. I) Fibra branca (PET); II) Fragmentos brancos (PP); III) Fibra verde (PAcr); IV) Fibra azul (Rayon); V) Fibra transparente (PA); VI) Fibra branca (PS). ....	68
<b>Figura 4.30</b> - Espectro resultante da análise de uma fibra verde identificada na estação P1 (Portimão). ....	68
<b>Figura 4.31</b> - Espectro resultante da análise de uma fibra azul identificada na estação E88 (Portimão). ....	69
<b>Figura 4.32</b> - Espectro de referência do Rayon. ....	69
<b>Figura 4.33</b> - Espectro resultante da análise de uma fibra transparente identificado na estação S5 (Sagres). ....	70
<b>Figura 4.34</b> - Espectro de referência do Nylon 6 (Poliamida). ....	70
<b>Figura 5.1</b> - Diagrama das concentrações de microplásticos registadas à superfície, na coluna de água e no sedimento no conjunto de todas as amostras recolhidas (n, número de amostras). ....	81



## Índice de Siglas

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** - Peróxido de hidrogénio.

**ZnCl<sub>2</sub>** - Cloreto de zinco.

**DDT** - Dicloro-Difenil-Tricloroetano.

**ETAR** - Estação de Tratamento de Águas Residuais.

**EVA** - Etileno Acetato de Vinila.

**EUA** – Estados Unidos da América

**Fe (II)** - Ferro ferroso.

**FTIR** - Espectroscopia no Infravermelho por Transformação de Fourier.

**HCl** - Ácido clorídrico.

**HDPE** - Polietileno de alta densidade.

**IH** - Instituto Hidrográfico.

**KOH** - Hidróxido de potássio.

**LDPE** - Polietileno de baixa densidade.

**M@rBis** - Marine Biodiversity Information System.

**NaCl** - Cloreto de sódio.

**NaOH** - Hidróxido de sódio.

**PA** - Poliamida.

**PAcr** - Poliacrilato.

**PAHs** - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

**PBDEs** - Éteres difenil polibromados.

---

**PCBs** - Bifenis-Policlorados.

**PE** - Polietileno.

**PES** - Poliéster

**PET** - Politereftalato de etileno.

**PNUA** – Programa das Nações Unidas para o Ambiente

**POPs** - Poluentes Orgânicos Persistentes.

**PP** - Polipropileno.

**PS** - Poliestireno.

**PSS** – Peso de Sedimento Seco.

**PUR** - Poliuretano.

**PVC** - Policloreto de vinila.

**SMI** - Isolamento de Microplásticos de Sedimentos.

**UV** - Ultravioleta.

## 1. Introdução

A presente dissertação foca-se na análise, identificação e quantificação de microplásticos presentes em amostras de plâncton e sedimentos, recolhidas em diferentes locais da costa algarvia (barlavento algarvio).

Pretende-se abordar um crescente problema mundial em que, diariamente são retratados danos ambientais, nas águas, nos solos, no ar, devido à poluição de origem antropogénica. A produção de detritos plásticos, tem vindo a aumentar e devido à sua má gestão, são libertados no ambiente quantidades significativas, atingindo os mares e oceanos cerca de 10% dos plásticos produzidos (APA, 2020).

Serão desenvolvidas várias tarefas laboratoriais com o intuito de separar os microplásticos das amostras (plâncton e sedimentos) e de seguida, efetuar uma análise visual com recurso à uma lupa binocular e posterior confirmação pela identificação dos polímeros, recorrendo à técnica Espectroscopia no Infravermelho por Transformação de Fourier (FTIR), sendo assim possível quantificar e comparar os microplásticos presentes nas águas e nos sedimentos dos diferentes locais.

A dissertação de mestrado aqui apresentada, resulta de uma colaboração pontual com a Universidade do Algarve (UALg) e de um estágio realizado no Instituto Hidrográfico (IH), um órgão da Marinha Portuguesa responsável por investigações no mar, que disponibilizaram as amostras, respetivamente de plâncton e sedimentos que são parte do estudo nesta dissertação.

As amostras de plâncton, foram recolhidas no âmbito da campanha M@rBis (Marine Biodiversity Information System), que consiste num sistema de informação de georreferenciação da biodiversidade marinha nacional, que deu lugar em 2013 nos meses de junho e julho. As amostras de sedimentos foram recolhidas no âmbito do projeto AQUIMAR na campanha IH-AQUIMAR2019-3, que consiste na caracterização geral das áreas aquícolas para estabelecimento de culturas marinhas.

## 1.1. Contextualização

Desde muito tempo, o homem vem se esforçando para o desenvolvimento de materiais com benefícios que os materiais naturais não apresentam. De acordo com os dados da associação Plastics Europe (Plastics Europe, 2019), o desenvolvimento do plástico iniciou-se através da utilização de materiais naturais com propriedades plásticas intrínsecas, como materiais orgânicos naturais, celulose, carvão, gás natural, sal e petróleo. Este último, consiste numa mistura complexa de milhares de compostos exigindo um processamento antes da sua utilização. Através da destilação do petróleo bruto inicia-se a produção do plástico, no entanto, apenas 4% da produção mundial do petróleo se destinam a produção desses materiais (Ferreira, 2004). Dá-se a separação do petróleo bruto pesado em frações, sendo uma dessas, a nafta, um composto crucial para a sua produção (Plastics Europe, 2019).

Estudos indicam que, a produção mundial de plástico tem vindo a aumentar desde 1950, tendo sido produzidas cerca de 359 milhões de toneladas no ano de 2018 (Plastics Europe, 2019). O plástico é a base da produção de vários materiais, sendo cada vez mais utilizado em embalagens (cerca de 40% do total de plástico produzido), na construção civil, na mobilidade e transporte, nos materiais eletrónicos, na agricultura, nos materiais de cuidados de saúde, no desporto e lazer, bem como na energia (GESAMP, 2016; Plastics Europe, 2019), por apresentarem características como resistência à corrosão, baixa condução elétrica e térmica, elevada durabilidade, serem leves, versáteis e ainda por apresentarem baixo preço (Frias, 2010; Ivar Do Sul e Costa, 2014).

Embora o plástico seja visto cada vez mais como um problema, este tem proporcionado inovações, apresentando contributos na segurança, sustentabilidade, entre outros (Plastics Europe, 2019). A sua ampla utilização, acompanhada com uma má gestão, implica que estes atinjam vários ecossistemas e permaneçam muito tempo no ambiente, causando poluição. Estima-se que, cerca de 90% dos produtos plásticos são utilizados apenas uma vez (plásticos de uso único) e depois descartados, o que se torna uma preocupação global devido a sua longa permanência no ambiente (Communications, 2018).

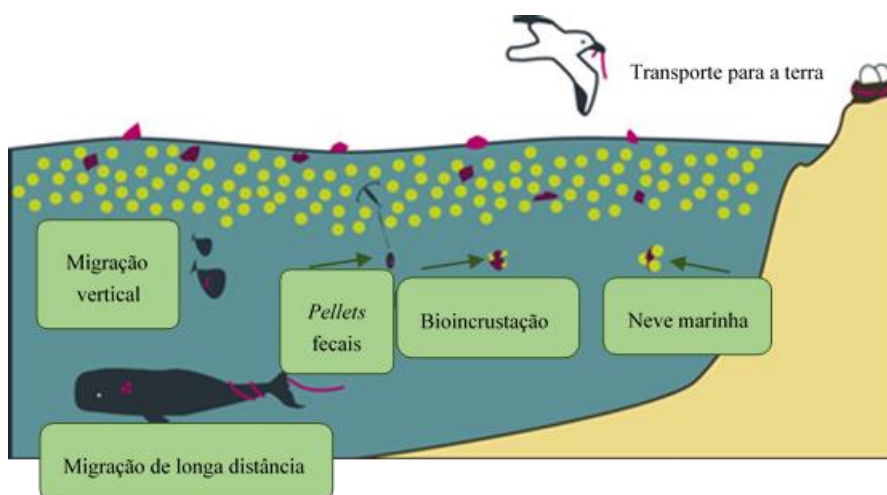
Atualmente, o plástico representa cerca de 40 a 80% dos resíduos presentes nos mares e oceanos (Cutroneo et al., 2020), podendo as fontes de entrada serem terrestres, ribeirinhas ou marinhas (Chen, 2015). As fontes terrestres estão associadas principalmente ao tratamento de resíduos, pois a sua inadequada gestão, contribui para a entrada no meio marinho de quantidades significativas de plásticos. Os escoamentos pluviais e os rios contribuem muito neste aspeto. No tratamento de águas residuais, muitas vezes devido à baixa eficiência dos processos, não são removidos todos os detritos e em eventos de elevada precipitação, através das descargas, estes atingem o meio marinho. Acredita-se que, 80% dos plásticos que atingem esses ambientes provêm de fontes terrestres (Chen, 2015; Cutroneo et al., 2020; GESAMP, 2016). Tais dados, permitem afirmar que o mar é o recetor final de todos os detritos gerados em terra (Frias, 2010).

No mar, são frequentemente perdidas redes de pesca (redes de nylon comumente utilizadas) e equipamentos de aquacultura, muitas vezes devido às tempestades ou a utilização de redes muito

longas. A ocorrência de grandes embarcações, com múltiplos tripulantes, que geram diariamente detritos sólidos e que podem acabar como detritos marinhos, se não forem protegidos e armazenados adequadamente, as plataformas offshore de exploração de petróleo e gás natural, contribuem substancialmente para a presença de plásticos no oceano, podendo-se afirmar que cerca de 20% destes detritos provêm destas fontes marinhas (Chen, 2015; Cutroneo et al., 2020; GESAMP, 2016).

Animais migratórios como, aves, tartarugas, golfinhos, focas, entre outros, têm um papel importante na distribuição dos plásticos nos oceanos (Frias et al., 2014), pois muitas vezes pequenos pedaços que flutuam na superfície do oceano são confundidos com peixes e capturados por pássaros, implicando o seu transporte para outros locais, assim como, sacos de plástico são frequentemente confundidos pelas tartarugas como águas-vivas (medusas) (Teuten et al., 2009).

A **Figura 1.1**, apresenta diferentes formas de transporte, incluindo a influência dos organismos no movimento de plásticos, inicialmente flutuantes.



**Figura 1.1** - Diferentes processos de transporte de plástico— Influência dos organismos na movimentação de plásticos inicialmente flutuantes (adaptado de Van Sebille et al., 2020).

Como mostra a **Figura 1.1**, as partículas de plástico podem agregar-se à matéria orgânica que forma a neve marinha, podendo atingir o fundo dos oceanos. De acordo com Zhao et al. (2018), grande parte das partículas agregadas na neve marinha correspondiam a plásticos. Da mesma forma, podem ficar incorporadas em *pellets* fecais, como resultado da sua ingestão por plâncton, peixes, aves e mamíferos marinhos (Cole et al., 2016). As partículas de plástico podem ainda agregar-se com partículas inorgânicas em suspensão, podendo aumentar a sua densidade e afundar (Van Sebille et al., 2020).

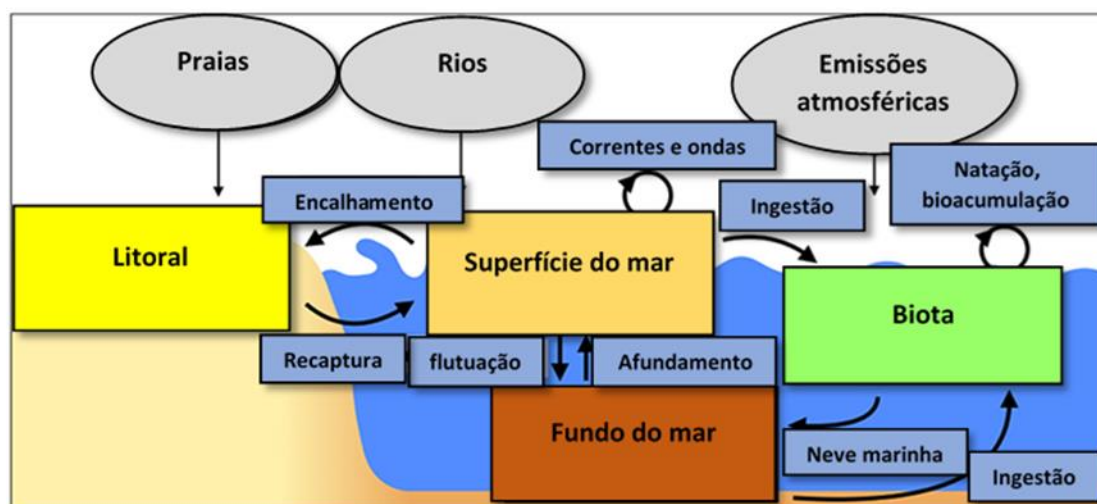
Com o tempo os plásticos maiores denominados macroplásticos, sofrem deformações mecânicas (erosão, abrasão), físico-químicas (foto oxidação, temperatura, corrosão) e biológicas (degradação por microrganismos) (APA, 2020). Estudos indicam que a degradação ocorre principalmente através da radiação Ultravioleta (UV) (Wang et al., 2016), fragmentando-se e adquirindo novos tamanhos e formas, entre eles os designados microplásticos. No ambiente marinho, devido às baixas temperaturas, indisponibilidade de luz e níveis mais baixos de oxigênio, no fundo do oceano tendem a permanecer intactos por muito mais tempo em comparação com os que permaneceram à superfície (Cutroneo et al., 2020;

GESAMP, 2016). Não se sabe o tempo exato que os microplásticos podem permanecer no oceano, mas segundo Derraik (2002), pelo menos 10 anos. No entanto, esse período é estendido para 50 anos se o plástico tiver aditivos.

A distribuição e a abundância dos detritos plásticos são fortemente influenciadas pela hidrodinâmica dos diferentes locais. As correntes oceânicas permitem a dispersão dos plásticos, de diferentes tamanhos, desde micrómetros a metros, podendo atingir ilhas desertas ou regiões polares, distantes de fontes de poluição (APA, 2020; Cutroneo et al., 2020; Hidalgo-Ruz et al., 2012).

Assim, os microplásticos encontram-se distribuídos entre os cinco principais compartimentos oceânicos: superfície do oceano, coluna de água, fundo do mar, costa e biota, podendo ainda ser encontrados na interface atmosfera/oceano (GESAMP, 2016).

Na **Figura 1.2**, apresentam-se as fontes antropogênicas responsáveis pela entrada de detritos plásticos no mar, os compartimentos oceânicos onde ocorrem, assim como os processos pelos quais se movimentam entre os compartimentos (Hardesty et al., 2017).



**Figura 1.2** - Representação esquemática das fontes de entrada de detritos plásticos no mar (forma oval), os compartimentos oceânicos onde os detritos ocorrem (formas retangulares) e os processos pelos quais estes se movem entre os compartimentos (adaptado de Hardesty et al., 2017).

São vários os setores que contribuem para a produção e propagação de plásticos e microplásticos em ambientes marinhos. São eles, as embalagens, a construção civil, mobilidade e transportes, esporte e lazer, agricultura, turismo, entre outros. O plástico é considerado um aliado importante para estes setores, pois apresenta várias vantagens, no entanto, levanta preocupações devido aos problemas que origina.

Na **Tabela 1.1**, encontram-se expostos alguns dos problemas resultantes da utilização dos plásticos nesses setores. As desvantagens descritas na tabela, estão associadas ao aparecimento de microplásticos secundários, isto é, microplásticos formados através da degradação e fragmentação de plásticos maiores e os primários, aqueles que são originalmente produzidos com dimensões reduzidas (GESAMP, 2016).

**Tabela 1.1** - Vantagens e desvantagens da utilização do plástico em alguns setores (Fonte: APA, 2020; GE-SAMP, 2016; Plastics Europe, 2019)

<b>Setores</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Embalagens	Fácil transporte, barato, durável, etc.	Aumento de resíduos de plástico
Construção civil	Melhoria nos processos de construção (isolamento, tubulação, design de interiores, pinturas, etc.)	Formação de detritos plásticos nas fases de construção e demolição através das limpezas, abrasão ou retificação
Mobilidade e transportes	Contribuição para a segurança dos passageiros, redução do peso, design inovador, entre outras.	Formação de detritos plásticos através do desgaste dos pneus dos automóveis
Desporto e lazer	Essencial para o desenvolvimento de roupas e equipamentos de segurança, bolas, calçados e utensílios desportivos, etc.	Origem de grandes quantidades de fibras através dos vestuários
Agricultura	Aumento da produção agrícola, melhoria na qualidade dos alimentos	Fragmentação de plásticos utilizados nos processos de irrigação e cobertura morta do solo, resultante de longas exposições ao sol e perturbações pelas atividades de rega e colheitas
Turismo	Facilidade no transporte de alimentos	Elevada utilização de plásticos de uso único

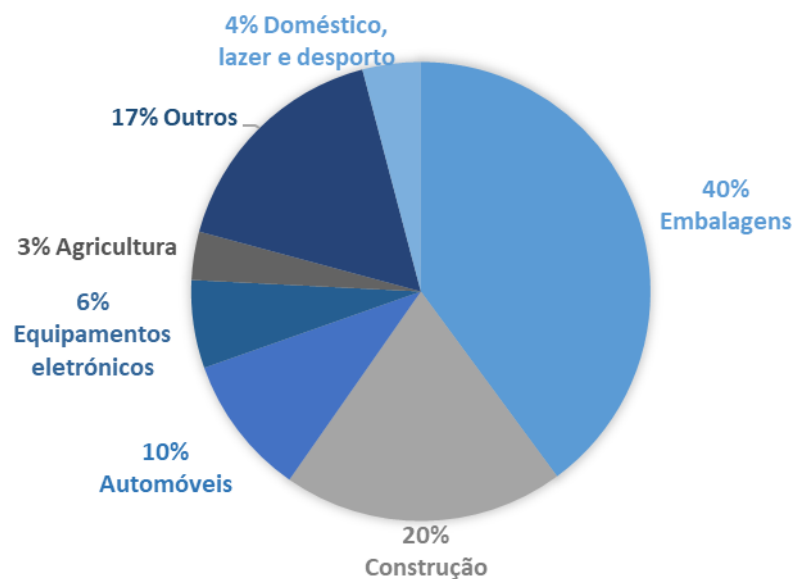
Segundo os dados da associação Plastics Europe (2019), o setor de construção civil consome na Europa cerca de 10 milhões de toneladas de plástico a cada ano, correspondendo a 20% do consumo total de plásticos na Europa, assumindo a posição do segundo setor com maior utilização de plásticos, após as embalagens.

Entre as várias fontes de microplásticos, o setor de transporte rodoviário é um dos principais contribuintes para sua entrada no meio marinho. Microplásticos originados a partir do desgaste dos pneus devido ao atrito, por polímeros utilizados para fortalecer o betume na pavimentação das estradas e termoplásticos em tintas para a sua marcação, são acumulados no pó das estradas (Roychand e Pramanik, 2020; Wang et al., 2019). Estudos afirmam que, as partículas de desgaste dos pneus e das estradas correspondem cerca de 42% do total de microplásticos transportados para o oceano

(Roychand e Pramanik, 2020). Estima-se que 10% das partículas de pneus e de marcação nas estradas, são transportadas para águas superficiais e oceanos através do vento (Wang et al., 2019). Segundo Su et al. (2020), as poeiras nas estradas, é um exemplo de fonte difusa de microplásticos, pois são uma mistura diversificada de materiais podendo conter depósitos atmosféricos, lixos e partículas derivadas do solo, que foram influenciadas por fontes difusas antes da sua junção.

A utilização de tintas para o revestimento de edifícios e embarcações também contribui para a formação de microplásticos. Nas embarcações são frequentemente removidas tintas antigas durante a manutenção. Tal situação ocorre também durante a pintura e retoque em edifícios. Esses microplásticos por serem leves são facilmente transportados por correntes de vento e atividades de tráfego, sendo alguns deles levados pela água da chuva para ambientes marinhos (Dehghani et al., 2017; Wang et al., 2019).

Em forma de resumo, na **Figura 1.3** encontra-se representada a produção de plástico por setor na Europa, relativamente ao ano de 2018. Nesse mesmo ano, a produção de plástico foi de aproximadamente 62 milhões de toneladas (Plastics Europe, 2019). A componente outros inclui aparelhos mecânicos, móveis, equipamentos médicos, etc.



**Figura 1.3** - Produção de plástico por setor na Europa em 2018 (adaptado de Plastics Europe, 2019).

Nas praias, durante as atividades recreativas, são frequentemente deixados plásticos que por ação das radiações UV, fragmentam-se dando origem a detritos de menores dimensões. Parte pode ficar retida no sedimento, através da erosão e sedimentação natural das praias (GESAMP, 2016) e outra parte encaminhada para o mar por ação das ondas e/ou do vento.

As indústrias de plástico, contribuem significativamente para a libertação de microplásticos primários para o ambiente marinho. Os *pellets*, também designados de pastilhas de resina virgem (Frias et al., 2011) são micro pastilhas ligeiramente achatadas que variam entre 2 e 5 mm de diâmetro, utilizadas como matéria prima industrial dos produtos plásticos. Estes são frequentemente libertados no ambiente



durante a sua produção, embalagem e transporte (Frias, 2010; Pozo et al., 2020). Segundo Frias et al. (2011), ocorrem frequentemente fugas acidentais da matéria-prima durante a sua transferência dos navios para os caminhões de transporte, bem como destes para as unidades de conversão e moldagem. Devido à fluidez e leveza, os *pellets* podem funcionar como vetores de produtos químicos, que por escoamentos superficiais e através dos rios chegam ao oceano (Pozo et al., 2020). Frias et al. (2011), acrescentam que, o transporte a granel das resinas nos navios, implica a lavagem dos tanques, que é também uma fonte importante para a sua entrada no meio marinho. Segundo Frias (2010), os *pellets* são as formas de microplásticos mais preocupantes, pelo fato de apresentarem uma elevada capacidade de adsorção de poluentes orgânicos.

Segundo Eunomia (2016), nos oceanos podem ser encontrados desde microplásticos primários, provenientes dos cosméticos, *pellets* provenientes das indústrias, as tintas utilizadas para pinturas dos edifícios e transportes marinhos, as microfibras dos tecidos, poeiras provenientes dos pneus dos veículos, bem como secundários, os que resultam da degradação e fragmentação de itens de plásticos maiores.

Estratégias preventivas e reguladoras têm sido desenvolvidas, de modo a evitar a geração de detritos ou impedir a sua entrada no mar. As medidas por serem aplicadas com o intuito de prevenir/reduzir o plástico, contribuem de forma indireta para a redução dos microplásticos secundários em ambientes marinhos. A identificação ecológica, a reciclagem, proibições e aplicação de taxas, são estratégias preventivas e reguladoras que permitem evitar a geração de detritos e impedir a sua entrada no mar. A aplicação de rótulos ecológicos, é uma ferramenta que permite identificar o desempenho ambiental geral e a preferência de um produto dentro de uma determinada categoria, tendo em conta o ciclo de vida. Desta forma, permite reduzir os impactos ambientais adversos dos produtos e auxiliar os consumidores a serem ambientalmente conscientes e responsáveis, ou seja, fornece informações permitindo afetar a decisão dos consumidores e ajudá-los a comprar itens menos perigosos (Ogunola et al., 2018). A aplicação de taxas pelo uso de sacos de plástico é também uma estratégia para reduzir a acumulação de plástico no meio marinho, assim como as atividades de reciclagem (Xanthos e Walker, 2017).

Planos de ação e acordos regulamentares também têm sido desenvolvidos por entidades para reduzir os consumos de plásticos, quer de fontes terrestres ou marítimas que chegam em ambientes marinhos. De destacar a Convenção OSPAR, cujas áreas de intervenção são o Atlântico Nordeste, estuda as fontes de poluição bem como os efeitos prejudiciais que exercem sobre o meio marinho, cujo objetivo é prevenir e eliminar a poluição, adotando medidas necessárias para proteger as áreas marítimas contra os efeitos adversos das atividades humanas, salvaguardando a saúde humana e conservando os ecossistemas marinhos. As principais áreas de ação incluem resíduos de indústrias de pesca, multas por lixo no mar, pesca de lixo, artes de pesca abandonadas e perdidas, redução de itens de uso único, educação e divulgação, remoção de microplásticos dos produtos, entre outros (OSPAR, 2016). De igual modo, a Convenção de Helsínquia (HEL-COM), cujos objetivos são reduzir as fontes de poluição terrestres e marítimas no mar Báltico (Ogunola et al., 2018).

A estratégia de remoção/limpeza nas praias é uma abordagem baseada na comunidade, que envolve voluntários, desenvolvida com o objetivo de reduzir a acumulação de resíduos plásticos nas praias, para além de impedir que os plásticos sejam arrastados para o mar. De modo a obter-se bons resultados, recomenda-se que a limpeza das praias seja efetuada a cada dois anos, em períodos em que a quantidade de plásticos nas praias é maior que o período em que é depositada (Ogunola et al., 2018), quando há boas condições climáticas e disponibilidade de mão de obra (Kataoka e Hinata, 2015).

A mudança de comportamento, é outra estratégia importante, que visa incentivar/sensibilizar as pessoas a mudarem comportamentos não sustentáveis, permitindo a redução da quantidade de resíduos plásticos que atingem ambientes marinhos (Auta et al., 2017; Ogunola et al., 2018). Outra abordagem potencial e promissora, refere-se a biotecnologia, cujo objetivo é o desenvolvimento de bioplásticos que são facilmente degradados, devido as próprias características do polímero, por fatores ambientais como o calor, humidade, etc., e ainda poderem ser degradados por microrganismos, que podem utilizar os polímeros plásticos como uma fonte de nutrientes (Ogunola et al., 2018).

Segundo Auta et al. (2017), a identificação das fontes marítimas e terrestres de plásticos e microplásticos é crucial para o desenvolvimento de métodos de mitigação. A redução do problema dos microplásticos não se dá sem o envolvimento do público em geral, os setores sócios económicos, o turismo e as empresas de gestão de resíduos. Atualmente, bactérias de origem marinha com propriedades que podem degradar microplásticos marinhos, estão a ser testados. Tal medida é considerada ambientalmente segura, permitindo controlar os microplásticos sem efeitos negativos, contribuindo para uma limpeza natural de ambientes contaminados.

O Programa das Nações Unidas para o Ambiente (PNUA), apelou a uma ação para diminuir a quantidade de microplásticos nos oceanos, pelo fato destes serem consumidos por um grande número de organismos marinhos. Desta forma foi desenvolvido um programa envolvendo mais de 40 milhões de pessoas e 120 países, estabelecendo medidas educacionais para promover e consciencializar a diminuição do uso de plástico e incentivo a reciclagem (Caruso, 2015).

## **1.2. Objetivos**

O objetivo desta dissertação é estudar e analisar a situação da costa algarvia, região cuja atividade turística é intensa, relativamente aos microplásticos. Os principais objetivos deste estudo são:








1. Caracterizar e quantificar a abundância de microplásticos em amostras de plâncton e sedimentos recolhidas na costa algarvia, entre as regiões de Sagres e Portimão;
2. Identificar a natureza química dos microplásticos com apoio da técnica FTIR.

### 1.3. Plástico e Microplástico

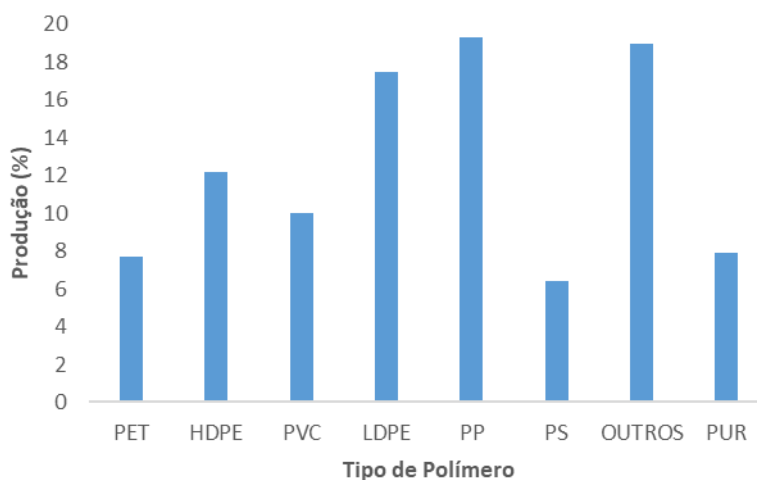
O plástico é um composto orgânico sintético, derivado de processos de polimerização de matérias primas orgânicas e inorgânicas, como o carbono, o hidrogénio, oxigénio e cloreto extraídos a partir do petróleo, carvão ou gás natural (Cutroneo et al., 2020; de Lucia et al., 2014). O termo “plásticos” deriva de uma palavra grega “plastikos” que significa moldável, maleável ou flexível (Plastics Europe, 2019), isto porque, estes materiais podem ser moldados em praticamente qualquer formato (de Lucia et al., 2014).

Os plásticos agregam mais de 20 famílias de polímeros (APA, 2020). Os polímeros (do grego poli + meros), em que meros significa unidade e poli muitos (Almeida et al., 2012), são compostos químicos de elevada massa molecular, formados por reações de polimerização (Frias, 2010), sendo os mais produzidos apresentados na **Tabela 1.2**, com as respetivas abreviaturas, as utilizações mais comuns, bem como os códigos de reciclagem.

**Tabela 1.2** - Diferentes plásticos para diferentes utilizações - polímeros mais produzidos, respetivas abreviaturas, utilizações mais comuns e símbolos de reciclagem (adaptado de Daily e Hoffman, 2020; GESAMP, 2016; Wang et al., 2016).

Polímero	Abreviatura	Utilização (exemplos)	Código de reciclagem
Poliéster ou Tereftalato de polietileno	<b>PES/PET</b>	Garrafas de refrigerante, águas, óleos de cozinha	 PET
Polietileno de alta densidade	<b>HDPE</b>	Embalagens de detergentes, tampas	 HDPE
Policloreto de vinila	<b>PVC</b>	Tubos de canalização e vedação	 PVC
Polietileno de baixa densidade	<b>LDPE</b>	Sacos e embalagens de plástico	 LDPE
Polipropileno	<b>PP</b>	Tampas de garrafas, recipientes para alimentos	 PP
Poliestireno	<b>PS</b>	Pratos e copos descartáveis	 PS
Outros	-	DVD's, óculos de sol	 OUTROS

Na **Figura 1.4**, encontra-se representado os tipos e as quantidades de plástico produzido na Europa em 2018, segundo a associação Plastics Europe (2019). Um polímero não mencionado anteriormente diz respeito ao Poliuretano (PUR), comumente utilizado em espumas rígidas e flexíveis, almofadas e colchões, assim como em isolamento de edifícios. Verifica-se que os 3 polímeros mais produzidos na Europa em 2018, foram o Polipropileno (PP), Polietileno de baixa densidade (LDPE) e o Polietileno de alta densidade (HDPE).



**Figura 1.4** - Tipos e quantidades de plástico produzidos na Europa em 2018 (adaptado de Plastics Europe, 2019).

Como mencionado anteriormente, a má gestão dos resíduos faz com que cheguem ao meio marinho quantidades significativas de plástico. As primeiras ocorrências foram relatadas na década de 1970, referido por Wang et al. (2016) e Miller et al. (2017).

Segundo Jeftic et al. (2009), o lixo marinho é definido como qualquer material sólido descartado persistente, manufaturado ou processado, eliminado, abandonado ou perdido no ambiente marinho e costeiro, incluindo materiais transportados pelos rios, sistemas de drenagem, sistemas de tratamento de águas residuais ou vento, para o ambiente marinho.

Com o tempo, por ação de fenómenos mecânicos, químicos e biológicos, os detritos maiores fragmentam-se, adquirindo novas formas e tamanhos. A gama de tamanhos frequentes em ambientes marinhos, encontra-se apresentada na **Tabela 1.3**, com as respetivas designações.

**Tabela 1.3** - Gama de tamanhos de plásticos frequentes em ambientes marinhos (Fonte: GESAMP, 2016; Miller et al., 2017).

Designação	Tamanho
Nanoplásticos	< 0,1 $\mu\text{m}$
<b>Microplásticos</b>	1 $\mu\text{m}$ – 5 mm
Mesoplásticos	5 mm – 25 mm
Macroplásticos	25 mm – 1 m
Megaplásticos	>1 m

Segundo Frias e Nash (2019), os microplásticos podem ser definidos como “qualquer partícula sólida sintética ou matriz polimérica, com forma regular ou irregular e com tamanho variado entre 1  $\mu\text{m}$  a 5 mm, cuja origem pode ser primária ou secundária na fabricação, insolúveis em água”.

As fontes de produção de microplásticos podem ser primárias ou secundárias. A distinção baseia-se no fato das partículas serem originalmente fabricadas com dimensões reduzidas de 1  $\mu\text{m}$  a 5 mm (primária) ou resultante da decomposição e fragmentação de itens maiores (secundária) (Lucia et al., 2014; GESAMP, 2016)

Os macroplásticos atingem ambientes marinhos através dos rios ou atividades marítimas, enquanto os megaplásticos ocorrem muitas vezes devido às catástrofes (GESAMP, 2016).

Os micro e macro plásticos exibem composições diferentes por apresentarem na sua constituição polímeros diferentes. Esses polímeros, diferenciam-se na densidade, afundando e acumulam-se no sedimento aqueles com densidade superior à água do mar (exemplo do Policloreto de vinila (PVC) e Politereftalato de etileno (PET)) e flutuando à superfície ou na coluna de água os que apresentam uma densidade menor (exemplo do Polietileno (PE), PP e Poliestireno (PS)) (APA, 2020; GESAMP, 2016). Todavia, esta densidade pode aumentar durante a sua permanência nesse meio, através da bio incrustação, fenómeno pelo qual microrganismos, plantas, algas e/ou animais acumulam-se sobre os microplásticos, alterando as suas propriedades físico-químicas (hidrofobicidade da superfície e flutuabilidade) (Lucia et al., 2014). Este fenómeno leva ao afundamento e possível sedimentação dos detritos plásticos pois, a densidade da água do mar aumenta com a profundidade, implicando que os detritos à deriva ou afundando lentamente permaneçam a uma certa profundidade em que, a densidade destes é igual a da água do mar (Wang et al., 2016).

### **1.3.1. Microplásticos e contaminantes persistentes**

Os microplásticos enquanto residem no ambiente marinho, podem acumular Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). Estes poluentes são produtos químicos altamente estáveis, persistentes no ambiente, por apresentam uma elevada resistência à degradação química, fotoquímica e biológica. São compostos bioacumuláveis e tóxico para os organismos, incluindo o homem. A exposição a esses poluentes acarreta consequências nos sistemas reprodutivo, imunitário e endócrino dos seres humanos, para além de serem considerados cancerígenos (Abelsohn et al., 2002; Barletta et al., 2019; Pozo et al., 2020). Os POPs mais comuns são os Bifenis-Policlorados (PCBs), Dicloro-Difenil-Tricloroetano (DDT) e os Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) (Frias, 2010).

Os produtos plásticos, apresentam na sua composição aditivos químicos que fornecem propriedades específicas, correspondendo a cerca de 4% do peso dos microplásticos. Vários aditivos são utilizados, incluindo plastificantes, retardadores de chama como é o caso dos Éteres difenil polibromados (PBDEs), pigmentos, agentes antimicrobianos, estabilizadores de calor, estabilizadores UV, entre outros.

A medida que os plásticos se degradam progressivamente, a relação superfície/volume aumenta e os aditivos químicos lixiviam (Smith et al., 2018), como por exemplo, os ftalatos e bifenol A, conhecidos como desreguladores endócrinos, para além de aumentar a capacidade de adsorção de contaminantes do meio, como metais pesados, dioxinas, etc., (Prata et al., 2020).

## 1.4. Descrição do problema

O oceano é uma importante fonte de recursos, um meio essencial para o desenvolvimento de atividades com elevado interesse económico, como a pesca. Serve de habitat, para inúmeras plantas e animais marinhos, além de permitir a realização de atividades recreativas.

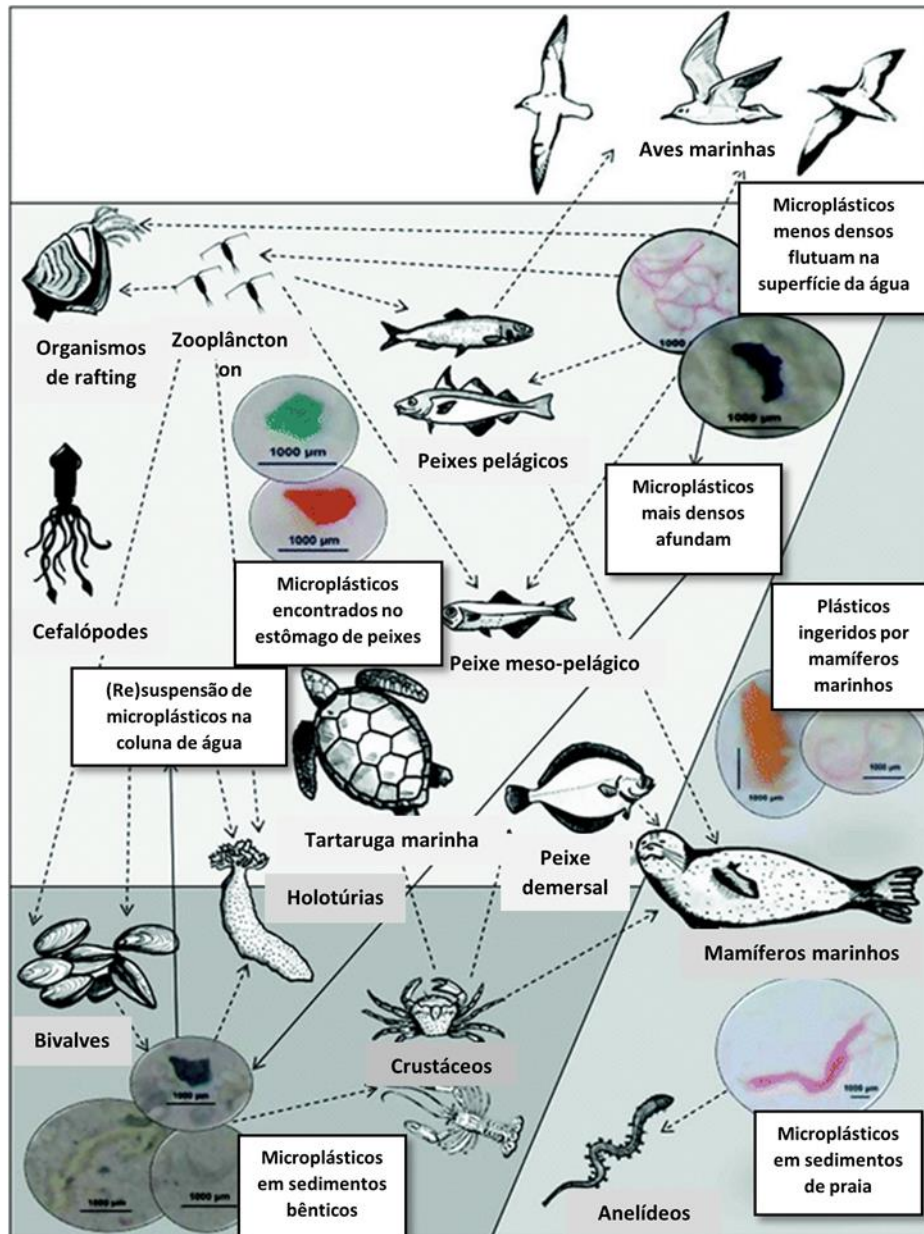
Um problema crescente desde os anos 60, refere-se à produção de detritos artificiais (Gago et al., 2018). O plástico, um dos principais constituintes desses detritos nas praias (cerca de 75%, segundo Barnes et al., 2009), devido às suas características, torna-se um problema ambiental mundial e um poluente omnipresente nos ecossistemas marinhos e de água doce (Frias e Nash, 2019; Gago et al., 2018). A poluição marinha causada pelo plástico tornou-se uma preocupação ambiental global, como resultado da sua produção exponencial.

Os plásticos no oceano ao se fragmentarem dão origem a plásticos de dimensões menores, os microplásticos. Estes causam impactos negativos na economia, no ambiente e consequentemente na vida humana. Estudos realizados, afirmam que os microplásticos contaminam águas doces (Estahbanati e Fahrenfeld, 2016; Rodrigues et al., 2018), os sedimentos (Abidli et al., 2018; Prata et al., 2020), o solo (Watteau et al., 2018), o ar (Abbasi et al., 2019) e ainda estão na água da torneira, em cervejas e no sal marinho (Kosuth et al., 2018).

Alguns plásticos apresentam na sua constituição químicos, resultantes do processo de fabrico (APA, 2020; Brennecke et al., 2016) e enquanto residem no ambiente marinho, são suscetíveis a contaminações por poluentes, em maior quantidade, quanto maior a razão superfície/volume. Podem lixiviar aditivos tóxicos, como os metais pesados e outros compostos e acumular POPs, como os DDT, PCBs e PAHs (Cutroneo et al., 2020; Maes et al., 2017; Yu et al., 2020). Segundo Abelsohn et al. (2002), os microplásticos funcionam como um vetor de contaminação de metais pesados para ambientes marinhos, devido a sua grande capacidade de adsorção indireta de elementos de fontes metálicas próximas, como tintas anti-incrustantes.

Os microplásticos, por apresentarem a mesma escala de tamanho dos organismos planctónicos, estão potencialmente disponíveis para vários filtradores e predadores de plâncton, que os confundem com alimento. O plâncton, sendo a base da cadeia alimentar marinha, ao estar exposto a contaminantes, vai originar a sua transferência para inúmeros organismos marinhos. A ingestão pode ser direta, quando os organismos confundem os microplásticos com alimento ou indireta, quando organismos consomem outros que inicialmente os ingeriram, sendo uma via de entrada destes na cadeia alimentar, podendo provocar efeitos tóxicos crónicos, derivados da bio magnificação (Brennecke et al., 2016; Figueiredo e Vianna, 2018). Pode-se assim afirmar que, a ingestão é a interação mais provável entre organismos marinhos e os microplásticos (Chen, 2015; Yu et al., 2020).

A **Figura 1.5**, ilustra as interações com microplásticos no ambiente marinho, incluindo as suas vias de transferência entre águas e sedimentos e entre níveis tróficos.



**Figura 1.5** - Interações com microplásticos no ambiente marinho, sua transferência entre águas e sedimentos (setas sólidas) e transferência entre níveis tróficos (setas tracejadas) (Fonte: Chen, 2015).

Os microplásticos, podem afetar a saúde humana, pelo fato de serem encontrados em diferentes alimentos, como mariscos e peixes, presentes na dieta alimentar humana (Maes et al., 2017; Miller et al., 2017; Stolte et al., 2015). Segundo Welden et al. (2018), se os microplásticos causam efeitos negativos na saúde humana, é altamente provável que esses efeitos aumentem com a abundância de microplásticos nos alimentos. Uma revisão feita por Prata et al. (2020) mostra que a ingestão de partículas de microplásticos podem atingir o sistema gastro intestinal através de alimentos contaminados, levando a respostas como inflamação, aumento da permeabilidade e alterações na composição e metabolismo dos micróbios intestinais.

Podem induzir impactos negativos na pesca e, consequentemente na economia, pois a presença de contaminantes nos microplásticos consumidos pelos organismos aquáticos, por causarem alterações fisiológicas e imunológicas (Al-Thawadi, 2020; Ma et al., 2020), afetam a sua reprodução, bem como o seu desenvolvimento, o que põe em risco as atividades piscatórias.

Devido à baixa densidade, grande parte dos microplásticos flutuam nos oceanos, podendo ser utilizados por várias espécies como meio de transporte, constituindo um vetor de introdução de espécies exóticas, potencialmente invasoras em novos locais, para além de transportar contaminantes (Barnes et al., 2009; Ivar Do Sul e Costa, 2014). Como consequência, podem alterar a composição de ecossistemas, devido à sua competição com outras espécies, podendo levar ao desaparecimento de espécies-chaves, e consequentemente diminuição da biodiversidade marinha. A perda de biodiversidade é também consequência da exposição dos organismos aos microplásticos, pelo fato de comprometer a sua sobrevivência, crescimento e reprodução, essencialmente em fases iniciais da vida de peixes que são particularmente sensíveis aos poluentes (Mazurais et al., 2015). Os microplásticos que se depositam no fundo do mar, também podem causar perturbações nas comunidades bentónicas e bloqueio das trocas gasosas (Acosta-Coley et al., 2019).

Em ambientes marinhos, os microplásticos podem interferir no processo de fotossíntese e crescimento do fitoplâncton, o principal produtor desses meios. Isto porque, a presença de grandes quantidades de microplásticos na superfície do oceano, pode afetar a transmissão de luz, tendo influências na eficiência do processo, reduzindo a produtividade primária marinha e perturbando a captura de carbono (mecanismo essencial para a remoção do gás carbono da atmosfera). O zooplâncton sendo o principal consumidor de fitoplâncton, também é afetado, pois consomem menos carbono, não apenas porque a capacidade de captura pelo fitoplâncton diminui, mas também porque a ingestão de microplásticos por esses microrganismos provoca uma sensação de saciedade, diminuindo a capacidade de consumo. A presença de microplásticos em ambientes marinhos apresenta uma grande influência na captura do carbono orgânico, e consequentemente no ciclo de carbono. Desta forma, ao influenciar negativamente o ciclo, muda e ameaça drasticamente as condições de sobrevivência humana, pois os oceanos por serem o principal depósito de CO<sub>2</sub>, desempenham um papel importante na sua redução e consequentemente minimização do aquecimento global (Shen et al., 2020).

## **1.5. Contributos previstos**

A presença de plásticos e microplásticos no ambiente marinho é um assunto de preocupação crescente. Tal como outros problemas ambientais, o lixo marinho pode ser evitado e controlado. Adotar boas práticas na sociedade perante a gestão dos resíduos, diminuição dos desperdícios, bem como a adoção por soluções mais sustentáveis seria o início de uma vida com menos poluição por plástico.

Com a realização desta dissertação, espera-se reunir um conjunto de informações relativas aos microplásticos na costa algarvia, contribuindo para uma análise da situação sobre a poluição marinha nessa região e ainda permitir identificar os locais com maior aptidão para a prática da aquicultura.



Sendo uma região onde a atividade turística é dominante e as atividades piscatórias essenciais, este estudo seria de alguma forma importante para posteriores análises, como a influência dos microplásticos na economia local.

Por último, mas não menos importante, incentivar a adoção de boas práticas para com o ambiente e reforçar as medidas de mitigação dos impactos dos plásticos e microplásticos, de modo a caminhar para um cenário muito esperado, “ambientes marinhos livres de lixo”.

## 1.6. Organização documental

A presente dissertação, encontra-se estruturada em 6 capítulos. Após esta introdução o documento encontra-se organizado da seguinte forma:

- **Estado da Arte**

O Capítulo 2, apresenta um levantamento do estado da arte relativo aos microplásticos no mundo, tendo como foco trabalhos e pesquisas existentes.

- **Metodologia**

No Capítulo 3, encontra-se descrito e justificado, de forma detalhada os procedimentos desde a amostragem até os ensaios laboratoriais realizados, necessários para a análise, identificação e quantificação dos microplásticos das amostras de águas e sedimentos da área de estudo.

- **Resultados**

No Capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos durante o estudo.

- **Discussão**

No Capítulo 5, é realizada uma discussão pormenorizada dos resultados obtidos e estabelecidas comparações com estudos realizados.

- **Conclusão**

O sexto e último capítulo, apresenta uma avaliação global do trabalho realizado, as respetivas conclusões, bem como sugestões para possíveis estudos futuros.

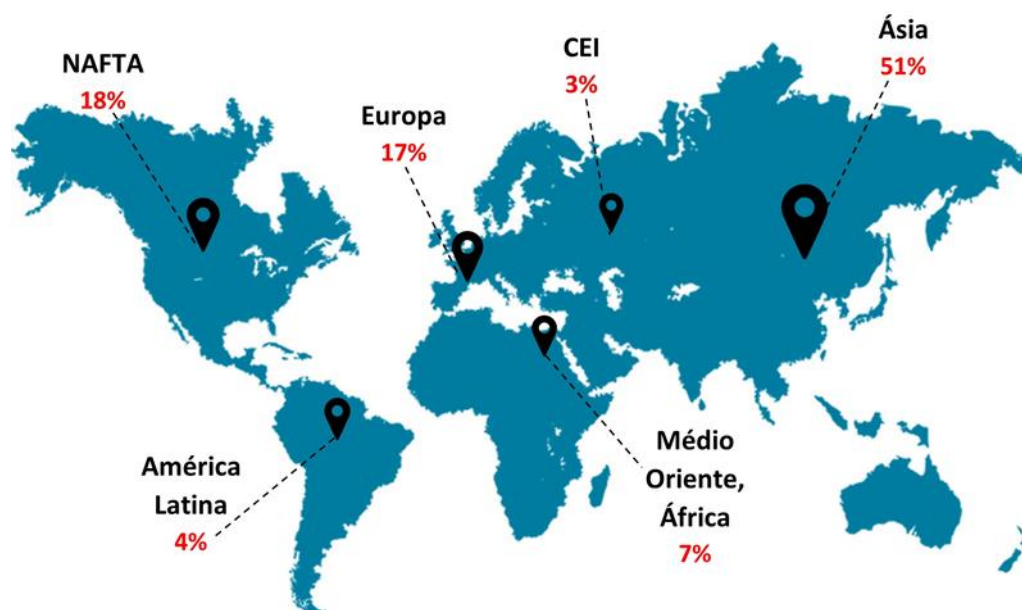


---

## 2. Estado da arte

### 2.1. Microplásticos – Um dos principais poluentes dos oceanos

Nos últimos anos, os produtos plásticos e os problemas com eles relacionados, têm obtido uma atenção importante na literatura científica. A sua produção mundial, tem vindo a aumentar desde 1950, tendo sido produzidas 359 milhões de toneladas no ano de 2018. A Ásia é responsável pela produção de mais de metade do plástico no mundo, com cerca de 51%, destacando-se a China com cerca de 30% (Plastics Europe, 2019). Os países que fazem parte do Acordo de Livre Comércio da América do Norte (NAFTA), também têm contribuído significativamente, com cerca de 18%. A Europa, quase atingiu os 62 milhões de toneladas (17%) em 2018. A América Latina, o Médio Oriente e a Comunidade dos Estados Independentes (CEI) também têm colaborado para esse aumento (**Figura 2.1**) (Plastics Europe, 2019).



**Figura 2.1** - Distribuição global da produção de plástico (Adaptado de Plastics Europe, 2019).

O plástico é sem dúvida um material útil, no entanto, dos 9 bilhões de toneladas produzidos desde os anos 50, a nível mundial, apenas 9% foram reciclados, cerca de 12% foram incinerados e 79% despejados em aterros ou no ambiente (Prinsengracht e Amsterdam, 2018), levando à sua rápida acumulação.

Cerca 275 milhões de toneladas de resíduos de plástico foram gerados em 192 países costeiros em 2010, entrando no oceano quantidades entre 4,8 e 12,7 milhões de toneladas anualmente (Jambeck et al, 2015). Os rios, as alterações do nível da água do mar, inundações e ventos, são os principais responsáveis pelo transporte de resíduos de plástico da terra para o mar. Outros resíduos são o resultado

de atividades de pesca, instalações marítimas, como plataformas de petróleo e sistemas de esgotos (Chen, 2015; Cutroneo et al., 2020; GESAMP, 2015; Kurtela & Antolović, 2019). Sem melhorias nas infraestruturas de gestão de resíduos, prevê-se que as quantidades geradas em terra e com destino ao mar, aumente até 2025 (Jambeck et al., 2015), ultrapassando em 2050 a quantidade de peixes nos oceanos (por peso), de acordo Ellen (2016). Segundo Nielsen et al., (2019), tal situação irá acontecer, até serem aplicadas medidas como a proibição do uso de plásticos descartáveis, já adotado em diferentes países. Exemplo da Ruanda (um dos primeiros países do mundo a decretar o uso de sacos de plástico), Malásia, Canadá, Panamá, entre outros (June et al., 2020).

Em 1997, o capitão Charles Moore descobriu que havia uma grande quantidade de resíduos flutuantes acumulados no Norte do Oceano Pacífico. Estes formavam uma mancha que se estendia por mais de 1,6 milhões de quilômetros quadrados, 3 vezes maior que a área da França e 29 vezes maior que a da Croácia (Kurtela e Antolović, 2019). Tal descoberta, muito mediatizada, bem como trabalhos que relataram quantidades de plástico superiores à quantidade de plâncton em várias zonas dos oceanos, levou a um aumento do interesse científico por este tema (Frias et al., 2011).

Transportados por correntes, vento e ondas, objetos plásticos flutuantes acumulam-se na superfície dos giros oceânicos subtropicais, atingindo ilhas desertas ou regiões polares, distantes de fontes de poluição (Cózar et al., 2014; Egger et al., 2020; Hidalgo-Ruz et al., 2012).

Os microplásticos, tanto primários como secundários, tem sido tema de vários estudos, pelo fato de serem onnipresentes no ambiente marinho, levantando preocupações sobre os danos que podem causar a esses ecossistemas e, eventualmente, à saúde humana. Constituem um problema que afeta todos os países, incluindo aqueles com populações menores.

Em todo o mundo, foram relatadas grandes quantidades de microplásticos, em águas superficiais (Cincinelli et al., 2017; Cózar et al., 2014), na coluna de água (Egger et al., 2020), em sedimentos costeiros (Mehdinia et al., 2020; Munari et al., 2017; Rosevelt et al., 2013; Zhang et al., 2017), no fundo do mar (Van Cauwenberghe et al., 2013), nos sistemas de água doce (Eerkes-Medrano et al., 2015) e ainda em estuários (Peng et al., 2017; Rodrigues et al., 2019).

### **2.1.1. Microplásticos em águas superficiais**

Um estudo realizado por Cózar et al. (2014), referente à presença de plástico em mar aberto, permitiu confirmar a presença de microplásticos, essencialmente fragmentos em torno de 2 mm, em cinco zonas de acumulação, o Norte e Sul do Oceano Pacífico, Norte e Sul do Oceano Atlântico e o Oceano Índico. Segundo os mesmos autores, o Norte do Oceano Pacífico contribui de forma importante para a quantidade de microplásticos presentes, devido a sua grande dimensão e elevada taxa populacional, a carga global de plástico, varia entre 33 e 35%. De acordo com Free et al. (2014) a proximidade com os centros urbanos tem sido considerada um dos principais contributos para a poluição por microplásticos.

Foram evidenciadas a presença de microplásticos nas águas superficiais no mar Ross na Antártida, por Cincinelli et al. (2017). Todavia, as concentrações por  $\text{m}^3$  em todas as amostras, foram inferiores às encontradas nos oceanos em todo o mundo. Os resultados obtidos com o método FTIR, mostraram a predominância de PP e Polietileno (PE) nas amostras.

Em regiões remotas, como o continente Antártico, foram relatadas pela primeira vez por Barnes et al., (2010), a presença de objetos de plástico como boias de pesca e peças de embalagens de plástico, nos mares de Durmont D'Urville, Davis e Amundsen. Por estarem a flutuar em regiões mais remotas, evidencia a forte influência humana na superfície do planeta. Como referido anteriormente, o plástico ao degradar-se em pequenos fragmentos (microplásticos), podem ser ingeridos e transportar toxinas para os organismos. No oceano Antártico, tal situação levanta uma preocupação particular, pelo fato dos organismos pelágicos dominarem a biodiversidade. As radiações UV, um dos principais agentes de degradação do plástico são maiores, devido à diminuição sazonal do ozono estratosférico (Barnes, 2002).

Microplásticos pelágicos foram identificados nas águas superficiais do Oceano Índico Oriental, com uma abundância de 0,01 para 4,53 itens  $\text{m}^{-2}$ , sendo um dos oceanos com uma maior concentração de microplásticos (Li et al., 2020).

Em Portugal, a investigação sobre microplásticos nos oceanos teve início no ano de 2008 (Frias et al., 2011). Em 2014, um primeiro estudo foi realizado para identificar e quantificar microplásticos nas águas superficiais, permitindo confirmar a sua presença nas águas costeiras portuguesas (em 61% das amostras estudadas), com diferentes concentrações e abundâncias para diferentes locais. Costa Vicentina, seguida de Lisboa, foram as regiões com maiores concentrações de microplásticos (0,036 e 0,033 por  $\text{m}^3$ ) e abundâncias (0,07 e 0,06  $\text{cm}^3/\text{m}^3$ ), respetivamente, em comparação com Aveiro e Algarve. As razões microplásticos/zooplâncton também foram mais elevadas nessas duas regiões, o que de acordo com Frias et al. (2014), poderá estar relacionado com a proximidade das áreas densamente povoadas e entradas dos estuários do rio Tejo e Sado. Esta evidência realça a afirmação de Free et al. (2014) em relação à influência das zonas urbanas na quantidade de microplásticos libertados. O estudo permitiu através da técnica  $\mu$ -FTIR, a identificação de *pellets* de LDPE (primeiro registo nas águas superficiais portuguesas), PE e PP.

A poluição por microplásticos foi recentemente detetada nos sistemas de recifes de coral do mar da China Meridional (Ding et al., 2019; Zhang et al., 2017). Estes ecossistemas são essenciais para a resiliência climática, manutenção da biodiversidade e fornecimento de recursos naturais para os seres humanos, no entanto, delicados e propensos a danos antropogénicos. Estes estudos mostraram que os microplásticos são abundantes nesses ambientes e são capturados por peixes ou “presos” por corais. Wilson e Verlis (2017), também relatam a sua presença na grande barreira de corais da Austrália, sendo a sua principal fonte, os turistas. No Pacífico Sul, milhões de pessoas dependem dos recifes de coral para a alimentação, no entanto, os macroplásticos como as redes de pesca, são uma fonte conhecida da sua degradação e os microplásticos contribuem para a sua contaminação (Connors, 2017).

Isto mostra que os detritos plásticos, podem atingir as regiões mais remotas do planeta, tendo a atividade humana uma grande influência.

No mar de Bohai na China, foi retratado a presença de microplásticos, sendo estes responsáveis por 69% do número total de resíduos plásticos presentes (W. Zhang et al., 2020).

Estudos recentes, confirmam que os microplásticos podem ser transportados pelo ar, estando presentes na atmosfera e atingindo áreas remotas (Ambrosini et al., 2019; Klein & Fischer, 2019; Liu et al., 2019), pois trata-se de uma via importante, pela qual vários materiais suspensos são transportados regional ou globalmente (Camarero et al., 2017). As fibras e os fragmentos são as formas de microplásticos mais identificadas na atmosfera. Devido às suas características, leveza, durabilidade entre outras, podem ser transportados para áreas remotas, podendo ser depositadas por deposição seca ou húmida (Y. Zhang et al., 2020). Os microplásticos, através da neve e da chuva depositam-se na superfície do oceano e em regiões árticas (Y. Zhang et al., 2020). Brahney et al. (2020), relatam taxas e fontes de deposição de microplásticos em regiões remotas dos Estados Unidos da América (EUA), realçando que os centros urbanos e a ressuspensão do solo ou da água, são fontes importantes para a deposição húmida. As taxas de deposição foram em média de 132 plásticos  $m^{-2}$  por dia, o que corresponde a mais de 1000 toneladas de plástico, que se depositam em regiões protegidas no oeste dos EUA anualmente.

### 2.1.2. Microplásticos na coluna de água e no fundo dos aceanos

Um estudo recente sobre o transporte vertical de plástico no Leste do Oceano Pacífico, foi elaborado por Egger et al. (2020), tendo como foco a determinação da concentração de partículas de plástico entre 500  $\mu m$  e 5 cm na coluna de água. Setenta e seis % dos plásticos encontrados na coluna de água possuíam um tamanho menor que 5 mm, classificados como PE e PP, semelhante aos detritos flutuantes na superfície. Os resultados obtidos, forneceram fortes evidências que, a presença de plásticos na coluna de água abaixo dos giros oceânicos subtropicais, é o resultado transporte vertical de plásticos que flutuam nessas águas.

A ocorrência de microplásticos foi registada no gelo da Antártida Ocidental, podendo este ser considerado um reservatório destas partículas no oceano Antártico, pois as concentrações obtidas num estudo realizado por Kelly et al. (2020) e Isobe et al. (2017) foram extremamente altas em relação às águas superficiais (média de 20,38 itens. $L^{-1}$  e  $3,1 \times 10^5$  itens. $L^{-1}$ , respetivamente).

Microplásticos de PE, PP e PS, plásticos mais comumente utilizados para a produção de embalagens e mais frequentes no ambiente marinho (Plastics Europe, 2019), foram encontrados no Oceano Atlântico, em concentrações elevadas, na faixa de tamanho de partículas 32 - 651  $\mu m$ , espalhados por todas as latitudes, desde a superfície até ao interior do oceano, à uma profundidades de mais de 200 m. PE, foi o grupo de polímero mais abundante (cerca 1551 itens. $m^{-3}$ ), em comparação

com PP (822 itens.m<sup>-3</sup>) e PS (439 itens.m<sup>-3</sup>), concluindo-se assim que, a massa combinada dos três plásticos é de 11,6 - 21,1 milhões de toneladas (Pabortsava e Lampitt, 2020).

Van Cauwenberghe et al. (2013) mostraram pela primeira vez que, os microplásticos atingem o ambiente marinho mais remoto, o fundo do mar. Foram estudados 4 locais, o Oceano Antártico, o Oceano Atlântico Norte, o Oceano Atlântico Sul – Golfo da Guiné e o mar Mediterrâneo Oriental, relatando uma abundância média de até 1 partícula por 25 cm<sup>3</sup>.

### **2.1.3. Microplásticos nos sedimentos**

As praias são ecossistemas muito utilizados para realização de atividades recreativas, mas que acabam por ser zonas de acumulação de plástico e microplásticos (Yu et al., 2016). Segundo Hurley et al. (2018), o sedimento é geralmente considerado o reservatório final dos microplásticos.

Munari et al. (2017), realizaram um estudo sobre a contaminação por microplásticos nos sedimentos do mar Ross na Antártida, sendo cerca de 78,4% dos detritos, com as fibras o tipo de plástico predominante. O estudo permitiu realçar que os plásticos já atingiram a maioria dos habitats marinhos e até os locais mais primitivos, como o fundo do mar da Antártida. Segundo Reed et al. (2018), este local e as águas circundantes são frequentemente consideradas primitivas, no entanto, podem estar sujeitas a poluição local resultante de atividades turísticas, pesca, bem como pesquisas científicas. Foram ainda detetados microplásticos nos sedimentos marinhos, verificando-se maiores concentrações nas proximidades da Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) próxima do local de pesquisa, apresentando grande parte dos microplásticos características semelhantes às comumente produzidas a partir da lavagem de roupas. Segundo Browne et al. (2011), uma única peça de roupa pode originar mais de 1900 fibras por lavagem, o que sugere que, grande parte dos microplásticos encontrados nos ambientes marinhos sejam provenientes das águas residuais domésticas.

Um estudo realizado no Golfo do Beibu, uma área de pesca tradicional da China e da Península Indochinesa, por Xue et al. (2020), permitiu mostrar os impactos das atividades pesqueiras na distribuição horizontal de microplásticos nos sedimentos. As fibras de PP e PE foram os contaminantes dominantes, contribuindo com 61,6% do total de microplásticos no sedimento superficial. De acordo com este estudo, o armazenamento estimado de microplásticos em sedimentos profundos foi 5 vezes maior que em sedimentos superficiais, podendo estes serem “escondidos” a uma profundidade de até 60 cm, o que retrata uma poluição “oculta”.

Os Microplásticos foram identificados nos sedimentos, das zonas costeiras do sul do mar Cáspio, o maior lago do mundo. As fibras representaram as formas de microplásticos mais comuns e o PS e PP, os principais tipos de polímeros nas amostras. Maiores concentrações de microplásticos foram obtidas nas regiões com maior nível de atividade de pesca e turismo, bem como as localizadas perto da foz dos rios (Mehdinia et al., 2020).

Em 2016, uma investigação possibilitou a identificação de microplásticos em sedimentos subaquáticos, em zonas costeiras do sul de Portugal (costa algarvia). Os resultados afirmaram a presença de fibras em todas as amostras, sendo então consideradas um contaminante omnipresente nos sedimentos costeiros (Claessens et al., 2011; Frias et al., 2016; Graca et al., 2017).

Verifica-se que o PE e o PP destacam-se como sendo os polímeros mais comuns em praias portuguesas (Frias, 2010). Um estudo realizado na praia da Costa Nova, na cidade de Aveiro confirma estes resultados (Prata et al., 2020).

#### 2.1.4. Microplásticos em sistemas de águas doces e estuários

Não só os sistemas marinhos, mas também os sistemas de águas doces são afetados pelos microplásticos. Os ambientes, ribeirinho e estuarino, em particular, foram identificados como pontos quentes da poluição por microplásticos (Eerkes-Medrano et al., 2015; Peng et al., 2017). Peng et al. (2017), investigaram um estuário da China, detetando grandes concentrações, sendo as fibras, os microplásticos transparentes e pequenos, os tipos mais abundantes, sendo a lavagem de roupas a maior fonte de microplásticos nos sedimentos.

De acordo com Eerkes-Medrano et al. (2015), os microplásticos estão amplamente distribuídos nas águas e sedimentos de rios e lagos, tendo a densidade e as atividades humanas uma grande influência nos tipos presentes. Os rios, principalmente aqueles que fluem pelas grandes cidades foram considerados como a principal fonte terrestre de microplásticos para os oceanos (Eerkes-Medrano et al., 2015). No entanto, segundo Xu et al. (2020), os rios não são apenas um caminho para a emissão de microplásticos da terra para os oceanos, mas também um reservatório para a sua acumulação antes de atingirem esses meios. Siegfried et al. (2017), realizaram uma avaliação quantitativa do transporte de microplásticos dos rios europeus para o mar, destacando-se as partículas de pneus e do desgaste das estradas, bem como os têxteis a base de plástico descartados durante lavagens, as fontes de microplásticos mais transportados pelos rios para o mar.

Um estudo realizado numa rede de rios do leste da China, permitiu confirmar altas concentrações de microplásticos (15342 itens.kg<sup>-1</sup> de sedimento seco) em sedimentos (Wang et al., 2018). Oitenta e cinco % dos microplásticos apresentavam um tamanho menor que 300 µm, sendo os fragmentos e as espumas, as formas dominantes. Este estudo, permitiu explicar a ausência de pequenos microplásticos (< 1 mm) na superfície do oceano, visto que a sua sedimentação pode ser aumentada pela bioincrustação (Kooi et al., 2017) ou ingestão, que implica a deposição de *pellets* fecais por organismos marinhos (Andrady, 2011). O vento é também um fator que contribui para a dinâmica de suspensão/sedimentação de pequenos microrganismos nos oceanos (Reisser et al., 2015).

Microplásticos (< 200 µm) foram identificados nas águas superficiais do baixo rio Amarelo, na China, responsáveis por 87,94% dos microplásticos identificados. As fibras foram o tipo dominante e a composição química foi identificada como PE, PP e PS (Han et al., 2020).



Em Portugal, a primeira avaliação da contaminação por microplásticos no estuário do Douro, foi realizado por Rodrigues et al. (2019), identificando as partículas e as fibras duras como os tipos predominantes nas águas. O estuário do Tejo, foi também investigado por Gonçalves (2016), permitindo afirmar que as microfibras foram o tipo de microplástico dominante nas amostras de sedimentos intertidais analisadas. Morgado et al. (2020), estudaram amostras de sedimentos do estuário do rio Mondego, em que foram analisados microplásticos de PE e PP.

## **2.2. Métodos de extração de microplásticos**

### **2.2.1. Recolha**

A metodologia de amostragem de microplásticos é constituída por várias etapas, sendo a recolha das amostras a primeira. Atualmente, a recolha de amostras de microplásticos nas águas do mar, é realizada recorrendo à diferentes dispositivos. Estes, podem ser divididos em diferentes categorias: dispositivos de amostragem não discretos (redes e sistemas de bombeamento), dispositivos de amostragem discretos (garrafas Niskin, amostrador de água integrado – IWS, amostrador de balde, garrafa e aço) e dispositivos de amostragem de micro camada de superfície (peneiras e amostrador de tambor rotativo) (Cutroneo et al., 2020).

A recolha de amostras na superfície do mar, é frequentemente realizada utilizando redes de plâncton (Cutroneo et al., 2020; Gago et al., 2018; Hidalgo-Ruz et al., 2012). No momento presente, as redes mais utilizadas são as redes de arrasto manta e as redes neuston (dispositivos de amostragem não discretos) – **Figura 2.2**, que têm um limite máximo de velocidade de arrasto de 3 nós e permitem a recolha de amostras em condições calmas do mar. A largura da camada de água amostrada, é a principal diferença entre estas redes. A rede de arrasto manta geralmente recolhe os primeiros 15 a 25 cm, enquanto que a rede neuston, abrange uma camada maior de água (um pouco menos de 50 cm) (Gago et al., 2018).



**Figura 2.2** - a) Rede neuston e b) Rede manta (Fonte: Chen, 2015)

Ambas as redes são fáceis de serem utilizadas, possibilitam a amostragem de grandes volumes de água, a comparação de amostras entre locais e ainda permitem a recolha um grande número de microplásticos para testes adicionais. No entanto, trata-se de equipamentos caros, requerem uma embarcação, o processo de recolha é relativamente demorado, existe um potencial de contaminação na embarcação e cabos de reboque e as redes apresentam uma malha de 333  $\mu\text{m}$  (Prata et al., 2019).

A principal vantagem da amostragem líquida, é que grandes volumes de água podem ser amostrados em períodos relativamente curtos. No entanto, o tamanho da malha pode afetar fortemente o espectro de tamanho das partículas recolhidas (Cutroneo et al., 2020; Gago et al 2018). Podem apresentar um comprimento entre 1,5 - 4,5 m (Maes et al., 2017) e os tamanhos de malha entre 20 – 5000  $\mu\text{m}$  (Khalik et al., 2018), sendo a mais utilizada a de 333  $\mu\text{m}$  (Cutroneo et al., 2020; Gago et al., 2018; Hidalgo-Ruz et al., 2012). Todavia, o uso desses tamanhos de malha origina a subestimação em relação ao número real de microplásticos, pois ocorre a perda de microplásticos com tamanhos inferiores. As redes com dimensões inferiores, como por exemplo de 80  $\mu\text{m}$ , são mais difíceis de utilizar, pois colmatam com facilidade, o que compromete o processo de amostragem, em particular nos meios com elevada concentração de sólidos suspensos (Chen, 2015). Após a recolha, o lado de fora da rede é lavado, sendo a amostra concentrada no frasco coletor e transferida para outro onde é reservada até a análise laboratorial (Figueiredo e Vianna, 2018).

Relativamente às amostras de sedimentos, dependendo do local de estudo são recolhidas recorrendo a diferentes métodos. A recolha de amostras de fundo, pode ser realizada por meio de dragas (Ekman-Birge, Van-Veen, Petersen, Smith-McIntyre), redes de arrasto de fundo instalados manualmente a partir de navios (Bakir et al., 2020; Zobkov e Esiukova, 2018), podendo ainda a recolha a menor profundidade ser efetuada por mergulhadores (Frias et al., 2016). A heterogeneidade na distribuição dos microplásticos nos sedimentos de fundo, implica a realização de várias amostragens para se obter uma amostra representativa de cada local (Bakir et al., 2020; Zobkov e Esiukova, 2018). São ainda utilizados os megacorers, aparelhos que proporcionam a recolha de amostras com vários centímetros de profundidade, sem perturbação dos sedimentos (Courtene-Jones et al., 2020).

A recolha de amostras nas praias envolve estratégias diferentes. Prata et al. (2020), por exemplo, realizaram um estudo na praia da Costa Nova (Aveiro), onde utilizaram uma estratégia de amostragem que possibilitasse a caracterização dos plásticos e microplásticos desde a linha de água até às dunas. Foram utilizadas pinças de metal para a recolha de plástico suspeito da superfície da areia e pás de metal para a recolha de 2 cm da camada superior, para detetar a presença de microplásticos. As colheres de metal são também muitas vezes utilizadas (Antunes et al., 2018).

### **2.2.2. Processo de digestão**

As amostras ambientais contêm material biológico que pode ser confundido com plástico, o que implica um aumento do número de partículas sujeitos a análises, bem como uma subestimação das suas concentrações, caso não sejam confirmados através do FTIR (Prata et al., 2019).

A digestão é um método de separação que permite isolar os microplásticos da matéria orgânica, podendo em alguns casos afetar a integridade estrutural ou química dos polímeros (Miller et al., 2017). Este método pode ser de vários tipos, ácidos, enzimáticos, alcalinos e oxidativos, muitas vezes, seguido de uma separação por densidade (flotação). Dependendo do tipo de digestão, é utilizado o Peróxido de hidrogénio ( $H_2O_2$ ), Ácido clorídrico (HCl), Hidróxido de sódio (NaOH), Hidróxido de potássio (KOH), entre outros (Cutroneo et al., 2020; Zhu et al., 2019).

A digestão alcalina com recurso ao KOH, trata-se de um processo rápido, barato e cujo danos nas estruturas poliméricas são mínimas, quando comparado com a digestão enzimática. Este último envolve várias etapas processuais, o que aumenta os riscos de contaminação aérea, é dispendioso e menos eficiente (Piarulli et al., 2019). Todavia, a digestão alcalina apresenta também algumas desvantagens: pode danificar ou descolorir os plásticos (Qiu et al., 2016) ou ainda deixar fragmentos ósseos e resíduos oleosos (Dehaut et al., 2016). No entanto, segundo Dehaut et al. (2016), a digestão com KOH a 10% é o melhor método para a extração e identificação de microplásticos.

Relativamente a digestão ácida, este é um método também utilizado para a degradação da matéria orgânica, no entanto, os ácidos são os reagentes menos adequados devido aos danos que podem provocar nos microplásticos (Avio et al., 2015). Um estudo realizado por Avio et al. (2015), constatou

que, no final da digestão, partículas de plásticos pareciam ser derretidas e fundidas, e por este motivo sugere que este método, não é apropriado para a extração de todos os tipos de polímeros, como por exemplo o nylon e o PET. A aplicação deste método exige um grande cuidado na concentração do ácido utilizado, bem como as altas temperaturas a que é submetida, de modo, a remover eficientemente o material biológico em um período razoável (Avio et al., 2015; Prata et al., 2019; Qiu et al., 2016).

Relativamente aos sedimentos, uma revisão realizada por Prata et al. (2019), relata que os sedimentos podem conter cerca de 0,5 e 7% de matéria orgânica. Uma técnica frequentemente utilizada para a sua remoção é a oxidação utilizando  $H_2O_2$ , um método fácil e económico (Vermeiren et al., 2020). Segundo Hurley et al. (2018), os tratamentos a base de peróxido removem significativamente mais matéria orgânica do que as soluções de sal alcalino, tanto para os solos como para o lodo. Muitas vezes é adicionado o Ferro ferroso (Fe (II)) ao  $H_2O_2$  conhecido como o reagente de Fenton, para aumentar a eficiência do processo em amostras ricas em matéria orgânica (Vermeiren et al., 2020).

### 2.2.3. Separação densimétrica

Segundo Gago et al. (2018), caso a digestão da matéria orgânica não tiver sido concluída, pode ser necessário mais uma etapa, a separação por densidade. A digestão nem sempre é completa, pois existem dificuldades em lidar com vários tecidos diferentes, como carapaças, escamas e material ósseo (Karami et al., 2017).

A separação por densidade permite separar os microplásticos da restante amostra, através de propriedades flutuantes que estes apresentam, em soluções mais densas. A solução de Cloreto de sódio (NaCl), é a mais utilizada, por ser um método económico, disponível, ecológico, confiável e que permite a flutuação dos polímeros menos densos ( $< 1,2 \text{ g cm}^{-3}$ ), facilitado a sua separação (Cutroneo et al., 2020; Gago et al., 2018; Prata et al., 2019; Rocha-Santos e Duarte, 2015).

Enquanto que para as águas, a solução mais indicada para o processo de separação por densidade é o NaCl (Cutroneo et al., 2020; Liebezeit e Dubaish, 2012; Prata et al., 2019) os sedimentos é frequentemente utilizado uma solução que permite a extração de plásticos mais densos, o Cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ). Por exemplo, este permite a extração do PVC, cuja densidade varia entre  $1,14$  e  $1,56 \text{ g cm}^{-3}$  e do PET, de  $1,32$  e  $1,41 \text{ g cm}^{-3}$  (GESAMP, 2016; Pagter et al., 2018; Ruggero et al., 2020). Esses dois polímeros, segundo a associação Plastics Europe (2019), são produzidos em quantidades significativas na Europa (**Figura 1.3**), podendo representar uma proporção importante dos microplásticos presentes em ambientes marinhos. De acordo com Claessens et al. (2013), nos sedimentos, a proporção desses polímeros pode ser maior, devido a sua alta densidade que lhes confere a característica de flutuabilidade negativa, tendo maior probabilidade de afundar.

O  $ZnCl_2$  a uma densidade de  $1,5 \text{ g cm}^{-3}$ , é considerado um meio de flutuação eficaz e relativamente barato em comparação com outros reagentes, no entanto, mais caro que o NaCl, que permite a sedimentação de sedimentos finos ao mesmo tempo que permite a flutuação de polímeros densos (Coppock et al., 2017; Frias et al., 2018).

#### 2.2.4. Filtração

O método de filtração, é uma técnica que pode ser realizada graviticamente ou a vácuo, podendo ser utilizados diferentes tipos de filtros, como os filtros de fibra de vidro (Pan et al., 2019), poliamida (Enders et al., 2015), nitrato de celulose (Aleixo, 2018), nylon (Setälä et al., 2016) entre outros. O diâmetro comumente utilizado é de 47 mm (Pan et al., 2019; Qiu et al., 2016; Zhu et al., 2019) e os tamanhos dos poros variam de 0,2  $\mu\text{m}$  (Setälä et al., 2016) a 300  $\mu\text{m}$  (Syakti et al., 2018).

#### 2.2.5. Caracterização morfológica e física

A caracterização morfológica e física consiste numa análise visual, que tem por objetivo a classificação das partículas como plástico, tendo em conta as suas características físicas, observadas diretamente ou utilizando uma lupa estereoscópica ou microscópio. Esta é realizada mesmo que seguida de uma caracterização química (Prata et al., 2019).

Vários critérios são considerados na análise visual, como ausência de estruturas celulares ou orgânicas, espessura homogênea das fibras, em todo o comprimento e ainda a exibição de cores claras e homogêneas (Hidalgo-Ruz et al., 2012). Outras características, como a cor, o brilho, a consistência elástica das partículas, bem como a dureza, determinada pela aplicação de objetos, como agulhas e pinças, são também relevantes para essa análise (Rocha-Santos & Duarte, 2015).

Alguns autores, como Tunçer et al. (2018) recorrem a testes para confirmar a natureza das partículas. Um teste muito utilizado trata-se do teste da agulha quente, que segundo Gorokhova (2015), requer o uso de uma agulha previamente aquecida e por isso compromete ou causa a perda da partícula analisada, sendo então feita apenas quando a natureza desta é incerta e não pode ser confirmada por outra técnica como por exemplo espectroscopia FTIR ou Raman.

Na classificação dos microplásticos, é dada uma especial atenção às propriedades físicas como a cor, tamanho, tipo e a forma. Relativamente aos tipos a ter em atenção destacam-se os filmes, cordas e filamentos, fragmentos, borracha, esponja, pellets e microesferas. No que se refere a cor, os microplásticos podem apresentar várias, como preto, azul, vermelho, branco, transparente, verde, multicolor e outros (roxo, rosa, amarelo, cinzento ou castanho). Podem apresentar diversas formas, cilíndricas, discos, planas, ovóides, arredondadas, alongadas, quebradas, entre outros (Cutroneo et al., 2020; Gago et al., 2018).

#### 2.2.6. Caracterização química

Conforme Gago et al. (2018), a identificação dos polímeros pode ser feita através de várias técnicas, como a técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformação microFourier ( $\mu$ -FTIR) (1), Espectroscopia no Infravermelho por Transformação de Fourier de Reflexão Total Atenuada (ATR-FTIR) (2), Espectroscopia micro-Raman (3) e Espectrometria de Massa por Cromatografia em fase Gasosa

de Pirólise (Py-GCMS) (4), sendo o (1) e (2) os mais recomendados, pois são económicos e apresentam uma maior disponibilidade que os outros. A técnica (4) é apenas recomendada para complementar o processamento dos microplásticos, pelo fato de fornecer os resultados em massa e não em número de partículas e ainda provocar a destruição permanente das amostras.

De acordo com Rocha-Santos e Duarte (2015) e Gago et al. (2018), as técnicas de espectroscopia de infravermelho são as mais utilizadas para confirmar a natureza das amostras. No entanto, consideram ainda importante a técnica Raman, uma técnica que pode ser considerada destrutiva se a energia de excitação for elevada, o que não acontece com as técnicas FTIR.

A espectroscopia Raman e FTIR são consideradas técnicas complementares, visto que, a primeira fornece uma melhor resposta de ligações simétricas não polares, enquanto que, o FTIR permite uma identificação mais clara dos grupos polares. Todavia, a espectroscopia Raman é capaz de ter uma melhor resolução espacial, uma vez que, os equipamentos modernos alcançam resoluções abaixo de 1  $\mu\text{m}$ , ao contrário do FTIR que permite a identificação dos polímeros de partículas cujo tamanho mínimo é de 10  $\mu\text{m}$  (Lenz et al., 2015).

De acordo com Ng e Obbard (2006), a análise dos microplásticos pode ser feita individualmente ou num filtro, dependendo das suas dimensões. Para a identificação dos polímeros de que são feitas as partículas, cada espectro é comparado com uma referência (Cutroneo et al., 2020).

O método mais confiável e atualmente recomendado para identificar a composição química dos microplásticos é a Espectroscopia no Infravermelho por Transformação de Fourier de Reflexão Total Atenuada (ATR-FTIR), devido a simplicidade de análise e as informações espectrais de diagnóstico fornecidos, além de ser económico e facilmente disponível em relação aos outros (Gago et al., 2018; Miller et al., 2017). No entanto, as técnicas analíticas são demoradas, pois os microplásticos são analisados um por um (Cutroneo et al., 2020).



### 3. Metodologia

#### 3.1. Área de estudo

A região do Algarve, encontra-se localizada no extremo Oeste da Península Ibérica, no sul de Portugal, (área preenchida no mapa – **Figura 3.1**). Apresenta uma área superficial de 4997 km<sup>2</sup>, correspondente a 6% do território nacional e uma população residente de 439 241 habitantes (PORDATA, s.d.).

O presente estudo concentrou-se ao longo do barlavento algarvio, abrangendo os concelhos de Sagres, Luz, Lagos e Portimão, como mostra a **Figura 3.1**.



**Figura 3.1** - Localização da área de estudo (Fonte: Google Earth).



## 3.2. Amostras de plâncton

### 3.2.1. Recolha das amostras

As amostras foram recolhidas no âmbito da campanha Marine Biodiversity Information System (M@rBis), nas proximidades da costa, no mês de julho durante o verão de 2013, a bordo do navio Creoula, na região de Sagres (estações Fortaleza de Beliche e Praia de Beliche), Lagos (estações Luz e Lagos), e Portimão (estações Facho e Ferragudo), como indica a **Figura 3.2**.



**Figura 3.2** - Estações de recolha das amostras de plâncton (Fonte: Google Earth)

Em cada local foram recolhidas duas amostras por arrasto horizontal e uma por arrasto vertical, utilizando redes de plâncton.

A bordo do navio Creoula, foram recolhidas amostras por arrasto horizontal durante 5 minutos na camada sub superficial da coluna de água, utilizando uma rede cónica com 40 cm de diâmetro, equipada com um fluxómetro e com uma malha de 500  $\mu\text{m}$ .

Por arrasto vertical, foram recolhidas amostras da superfície até uma profundidade de 30 metros, com uma rede cónica, com 55  $\mu\text{m}$  de malha e 25 cm de diâmetro da boca da rede.

O plâncton retido nos copos das redes foi imediatamente fixado com formol a 4%. As amostras foram armazenadas em frascos de plástico (**Figura 3.3**) até a análise laboratorial.



**Figura 3.3** - Frascos utilizados para o armazenamento das amostras de plâncton recolhidas

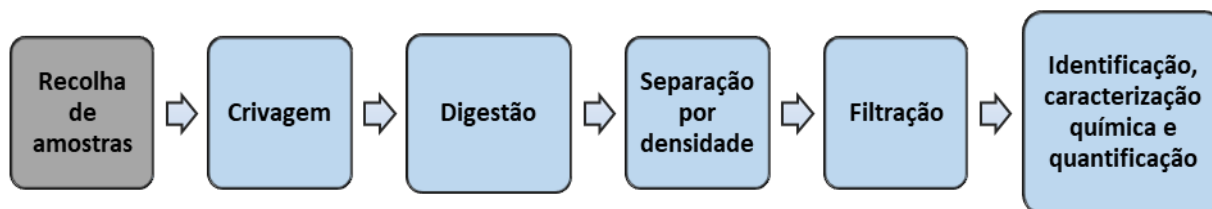
Na **Tabela 3.1**, encontram-se os dados de recolha das amostras através dos arrastos horizontais. Os verticais diferenciaram-se nas características da rede (malha = 55  $\mu\text{m}$  e diâmetro = 25 cm), no número de amostras recolhidas em cada estação (1 amostra), nos volumes amostrados que foi sempre o mesmo (1,47  $\text{m}^3$ ) e na profundidade de recolha (30 m).

**Tabela 3.1** - Dados de recolha das amostras de plâncton pelos arrastos horizontais.

Estação	Coordenadas geográficas		Malha (mm)	Diâmetro (cm)	Duração do arrasto (min)	Nº de amostras	Volume amostrado ( $\text{m}^3$ )
F.Beliche	37,01800	-8,98275	500	40	5	2	75,07
							83,65
P.Beliche	37,01198	-8,97448	500	40	5	2	62,12
							73,19
Luz	37,07187	-8,72298	500	40	5	2	72,80
							90,22
Lagos	37,09135	-8,63892	500	40	5	2	58,30
							80,82
Facho	37,09188	-8,53305	500	40	5	2	0,73
							81,08
Ferragudo	37,09548	-8,56810	500	40	5	2	71,64
							73,27

### 3.2.2. Procedimento laboratorial

A **Figura 3.4**, representa as etapas de processamento das amostras de plâncton.



**Figura 3.4** - Diagrama representativo das várias fases de processamento das amostras de plâncton.

O procedimento laboratorial foi realizado com apoio do protocolo para a monitorização de microplásticos na água do mar, elaborado por Gago et al. (2018).

#### 3.2.2.1. Crivagem

As amostras foram crivadas utilizando crivos de 150 e 38  $\mu\text{m}$  para as amostras recolhidas por arrasto horizontal e vertical respetivamente. Para esta etapa, foram necessários gobelés de 1 L para a recolha do formol e de 2 L para a recolha das amostras destinadas à digestão (fase seguinte), os respetivos crivos, um esguicho com KOH a 10% e um esguicho com água destilada filtrada, de modo a reduzir potenciais contaminações.

As amostras foram passadas pelos respetivos crivos, assentes num gobelé de 1 L e seguidamente lavadas com apoio de um esguicho com água destilada filtrada, para a remoção completa do formol. Transferiu-se as amostras retidas nos crivos para os gobelés de 2 L correspondentes, com recurso à um esguicho com KOH a 10%, para se proceder ao processo de digestão alcalina. Durante este processo, teve-se muita atenção à retenção de amostra nas superfícies internas dos gobelés, recorrendo ao esguicho com KOH a 10% para a sua limpeza. A quantidade de KOH foi na etapa seguinte completada.

Foram utilizados dois controlos (um do lado direito e outro do lado esquerdo dos gobelés) para um conjunto de três amostras, em todas as fases, estando estes destapados sempre que as amostras também estivessem.

### 3.2.2.2. Digestão

Realizou-se um pré-tratamento das amostras através de uma digestão alcalina, com recurso ao KOH a 10%, de acordo com Gago et al. (2018) e Piarulli et al. (2019).

Para a preparação da solução de KOH a 10%, com recurso à uma balança analítica e uma caixa de Petri com 13,5 cm de diâmetro, pesou-se 200 g de lentilhas de KOH. Transferiu-se 100 g para um balão volumétrico de 2 L, utilizando um funil de vidro, de seguida foi adicionada 1 L de água Mili-Q filtrada e posteriormente agitada para a dissolução das lentilhas. Realizou-se o mesmo processo para perfazer 2 L de KOH a 10%. Durante a mistura ocorreu uma reação exotérmica, o que levou ao aquecimento do balão volumétrico. De seguida, esta foi transferida para uma garrafa de vidro escura, de modo a evitar a sua exposição com a luz e desta forma preservar-se por muito mais tempo.

Para a determinação do volume de KOH presente nos gobelés, destinados à digestão alcalina, deixou-se as amostras sedimentarem durante aproximadamente 20 minutos. O volume da solução de KOH a 10% utilizado foi 3 vezes o volume da amostra. De imediato, tampou-se os gobelés com caixas de Petri com 13,5 cm de diâmetro, e permaneceram durante 3 dias (72 horas) a temperatura ambiente sem qualquer outra manipulação até a fase de separação por densidade. A definição da duração do processo de digestão foi feita visualmente ao longo dos dias, enquanto os resíduos orgânicos estiveram visíveis, até um máximo de 72 horas.

### 3.2.2.3. Separação por densidade

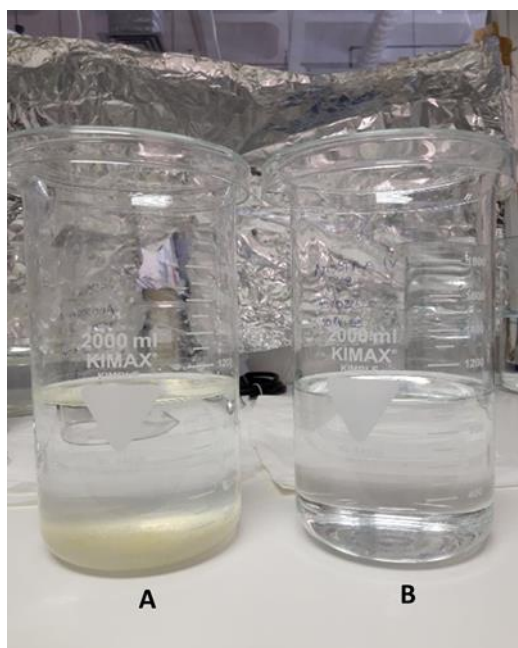
Nesta etapa, realizou-se uma separação por densidade utilizando a solução de NaCl. Antes de proceder para a preparação da solução, removeu-se o KOH das amostras após o processo de digestão. Para isso, utilizou-se os mesmos crivos e realizou-se o mesmo processo da etapa de crivagem. O material retido nos crivos foi transferido com a ajuda de um esguicho com NaCl para outros gobelés de 1 L, onde iriam passar pelo processo de separação por densidade.

Para a preparação da solução de NaCl, numa balança analítica, com recurso à uma caixa de Petri com 13,5 cm de diâmetro pesou-se 360 g de NaCl. Este foi transferido para um gobelé de 2 L, juntamente com 1 L de água Mili-Q. A solução esteve em agitação com um agitador magnético durante aproximadamente 20 minutos, período em que se verificou uma dissolução de cerca de 95% do NaCl.

Após preparada, a solução foi filtrada através de um sistema de filtração por vácuo (explicado em 3.4), reservado num gobelé e tapado com uma caixa de Petri, para a fase seguinte.

Juntou-se então à amostra crivada 1 L de NaCl e agitou-se durante aproximadamente 2 minutos, com recurso a uma vareta de vidro, seguido de repouso durante 1 hora. Após esse período, notou-se visivelmente uma separação da mistura (**Figura 3.5**), sendo o sobrenadante filtrado.

Não se verificou uma separação visível em todas as amostras. As amostras colhidas por arrasto horizontal, por apresentarem maiores quantidades de matéria orgânica, foi possível essa separação, o que não aconteceu com as amostras colhidas por arrasto vertical (**Figura 3.5**).



**Figura 3.5** - Separação por densidade das amostras recolhidas por arrasto horizontal (A) e vertical (B).

### 3.3. Amostras de sedimentos

#### 3.3.1. Recolha das amostras

As amostras de sedimentos foram colhidas no âmbito do projeto AQUIMAR na campanha IH-AQUIMAR2019-3 a bordo do NRP Auriga no período de 30 de setembro a 12 de outubro de 2019, por uma equipa do IH. Para este trabalho foram consideradas 18 amostras de sedimentos superficiais, recolhidas ao longo do barlavento algarvio.

Na **Figura 3.6**, encontram-se assinaladas as estações de recolha de cada amostra. As designações S, L e P, correspondem aos concelhos Sagres, Lagos e Portimão.



**Figura 3.6** - Estações de recolha das amostras de sedimentos (Fonte: Google Earth).

Foram necessários dois amostradores (dragas) superficiais de sedimentos, ferramentas e apetrechos de operação, GPS, material de processamento e armazenamento, duas arcas frigoríficas para a conservação das amostras, um computador portátil com software Hypack instalado, para visualizar a navegação e controlar o posicionamento das estações, bem como para guardar os dados adquiridos (designação e localização geográfica da estação).

As amostras foram recolhidas utilizando uma draga do tipo Smith-McIntyre, equipamento que permite obter amostras superficiais não consolidadas. As amostras foram submetidas a uma análise visual, que consistiu na estimativa da quantidade de sedimentos recolhida e na descrição do aspeto físico, baseada no tamanho das partículas de sedimentos (lodo, areia fina, areia grosseira e cascalho) e da presença de detritos, como conchas, pedras, madeira, lixo, etc. As amostras estudadas, foram essencialmente areia grossa, fina e muito fina. Após a análise, estas foram transferidas com o auxílio de pás, para um tabuleiro, a fim de serem homogeneizadas e acondicionadas em caixas quadrangulares de plástico de 2 L. A profundidade de recolha variou de 29 a 125 m, tendo sido recolhidas 6 amostras para cada local.

De forma a evitar contaminações cruzadas e assim salvaguardar a composição original das amostras, a manipulação pelos técnicos foi efetuada com luvas de nitrilo, utilizando material inerte (pás e tabuleiro), lavado entre cada amostragem. Uma vez recolhidas, as amostras foram colocadas em sacos de plásticos transparentes e congeladas a  $-18^{\circ}\text{C}$ .

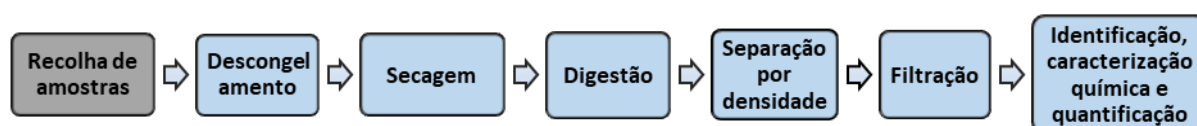
O transporte das amostras até o IH foi efetuado dentro de caixas térmicas e arcas de congelação. No IH, as amostras permaneceram em arcas congeladoras até o início das respetivas análises. Na **Tabela 3.2**, encontram-se os dados de recolha das amostras de sedimentos.

**Tabela 3.2** - Dados de recolha das amostras de sedimentos.

Estação	Local	Coordenadas geográficas		Profundidade (m)	Tipo de sedimento
S1	Sagres	36,9075000	-8,8995000	112,6	Areia fina
S2		36,9672220	-8,9008994	76,0	Areia muito fina
S3		37,0141178	-8,9015230	29,2	Areia grossa
S4		36,9741670	-8,9430000	29,8	Areia grossa
S5		36,9281593	-8,9489860	102,0	Areia muito fina
S6		36,8733330	-8,9486322	125,0	Areia fina
L1	Lagos	37,0685000	-8,6513330	33,7	Areia muito fina
L2		37,0199660	-8,6507829	53,4	Areia muito fina
L3		36,9693490	-8,6495360	78,3	Areia fina
L4		36,9600130	-8,7000409	90,3	Areia muito fina
L5		37,0088658	-8,6994814	55,0	Areia muito fina
L6		37,0252970	-8,7030741	37,0	Areia fina
P1	Portimão	37,0755000	-8,5526670	33,5	Areia muito fina
P2		37,0247340	-8,5504966	47,0	Areia fina
P3		36,9747856	-8,5505464	57,5	Areia muito fina
P4		36,9747940	-8,5988014	68,0	Areia muito fina
P5		37,0276272	-8,5996409	48,1	Areia fina
P6		37,0781670	-8,6020000	32,6	Areia muito fina

### 3.3.2. Procedimento laboratorial

Várias etapas foram necessárias para a separação dos microplásticos das amostras de sedimentos. Estas encontram-se indicadas no seguinte diagrama (**Figura 3.7**):

**Figura 3.7** - Diagrama representativo das várias fases de processamento das amostras de sedimentos.

O processamento das amostras, foi realizado de acordo com Frias et al. (2018).



### 3.3.2.1. Descongelamento

No laboratório a primeira etapa para o processamento das amostras foi o descongelamento. As amostras de sedimentos congeladas foram transferidas para gobelés rasos de 1 L e tapadas com papel alumínio, descongeladas à temperatura ambiente durante 24 horas.

### 3.3.2.2. Secagem

Em caixas de Petri com 13,5 cm de diâmetro, 200 g de amostra foram pesadas e levada à estufa a uma temperatura de 60 °C, durante 24 horas (Nor & Obbard, 2014).

### 3.3.2.3. Digestão

Realizou-se a digestão utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 10%, à temperatura ambiente. Para a preparação da solução, num gobelé de 2 L foi adicionado 1429 ml de água Mili-Q e 571 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Procedeu-se à agitação com uma vareta de vidro e filtração da solução. De seguida este foi reservado em gobelés e tapado com caixas de Petri com 13,5 cm de diâmetro, para posteriores utilizações.

Para cada amostra, foram criadas 3 réplicas de 50g. Foram transferidas para gobelés de 1 L, onde foi adicionado 150 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 10%, ou seja, três vezes o volume da amostra. A solução foi agitada com uma vareta de vidro durante aproximadamente 1 minuto e coberto com papel alumínio. Notou-se visualmente a formação de espumas, reação que permite a degradação da matéria orgânica (Frias et al., 2018), como mostra a **Figura 3.8**. O tempo de digestão foi de 24 horas, período em que não se verificou a formação de mais bolhas.

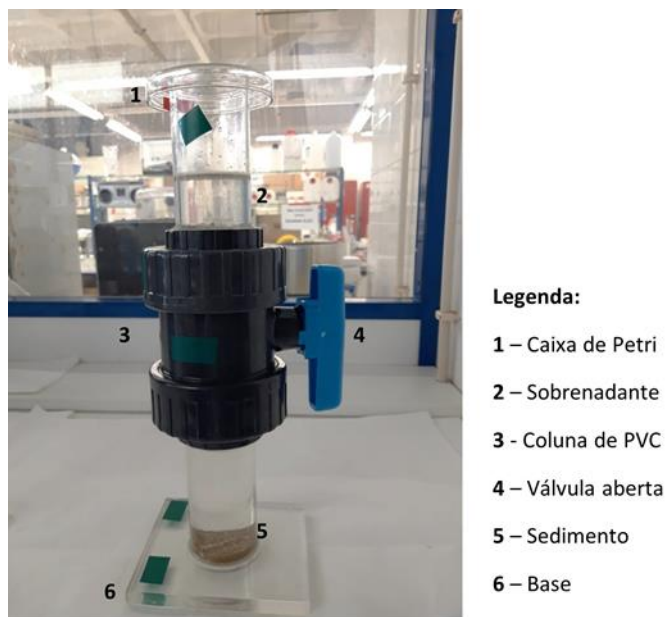


**Figura 3.8** - Bolhas formadas durante o processo de digestão das amostras de sedimentos.



### 3.3.2.4. Separação por densidade

Após a redução da matéria orgânica, os microplásticos foram separados do sedimento, utilizando uma coluna de separação de densidade, preenchida com  $\text{ZnCl}_2$  de densidade  $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$ . Segundo Coppock et al. (2017), a unidade de Isolamento de Microplásticos de Sedimentos (SMI), trata-se de um aparelho personalizado, compacto e portátil, que extrai consistentemente microplásticos de sedimentos numa única etapa, com uma eficiência média de 95,8%. A unidade de SMI, é constituído por um tubo de PVC e uma válvula de esfera no meio da coluna que permite que a solução superior contendo microplásticos seja separada da solução inferior contendo os sedimentos depositados (**Figura 3.9**).



**Figura 3.9** – Unidade de Isolamento de Microplásticos de Sedimentos (SMI).

Foi utilizada a solução de  $\text{ZnCl}_2$  com densidade de  $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$ , pelo fato dos diferentes tipos de polímero possuírem gravidade específica  $> 1$  (Liebezeit & Dubaish, 2012).

Para a preparação da solução de  $\text{ZnCl}_2$  de  $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$ , numa caixa de Petri com 13,5 cm de diâmetro pesou-se 972 g de  $\text{ZnCl}_2$  a 96%. Essa quantidade foi de seguida adicionada à 1 L de água Mili-Q num gobelé de 2 L. Com auxílio de um agitador e uma barra magnética, procedeu-se a sua agitação, durante aproximadamente 1 minuto. Após o seu arrefecimento, esta foi filtrada a vácuo, utilizando filtros de microfibra de vidro Whatman® (GF/C) de  $1 \mu\text{m}$  de dimensão de poro e 47 mm de diâmetro. Posteriormente, foi transferida para um garrafão de 2 L escuro, onde permaneceu reservada para posteriores utilizações. Repetiu-se o processo de modo a preparar uma quantidade suficiente para todas as amostras.

Cada réplica foi crivada, utilizando um crivo de metal com uma malha de  $63 \mu\text{m}$  sobre um gobelé de 1 L, com o objetivo de remover o  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 10%. As amostras digeridas foram transferidas para o crivo, tendo sempre em atenção os sedimentos potencialmente retidos na superfície interna dos gobelés. Para não haver perda de amostras utilizou-se um esguicho com água destilada filtrada. De seguida,

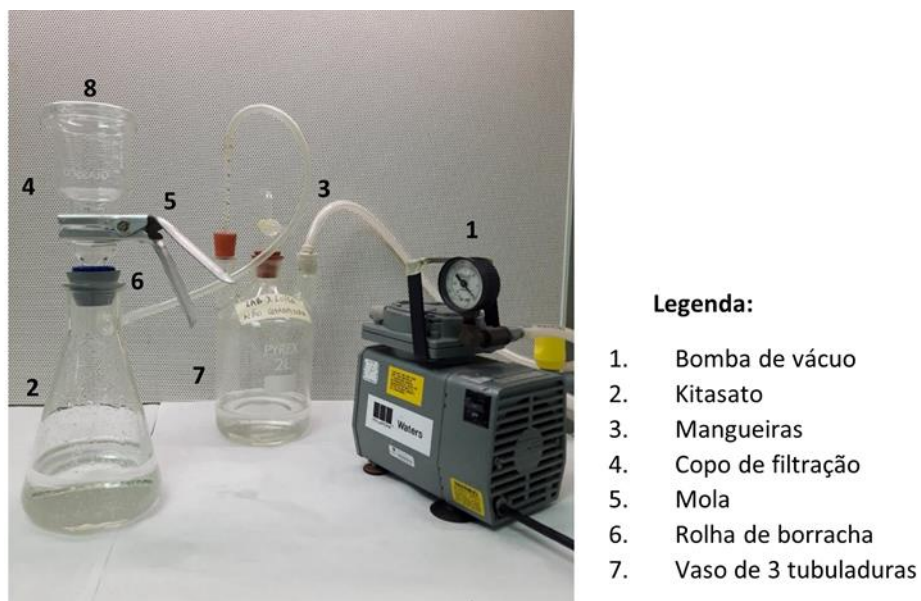
os sedimentos retidos no crivo foram transferidos para o SMI, com recurso a um funil de vidro e um esguicho com  $\text{ZnCl}_2$  de densidade  $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$ . Após a transferência das amostras, preencheu-se o SMI até uma determinada altura (4 dedos após a válvula), que corresponde a aproximadamente 700 ml de  $\text{ZnCl}_2$  e tapou-se com uma caixa de Petri com 5 cm de diâmetro. Uma placa e uma barra de agitação magnética, foram utilizados para misturar os sedimentos com o  $\text{ZnCl}_2$  por 5 minutos, de modo a desprender os microplásticos das amostras (Coppock et al., 2017), permitindo a sua flutuação.

As unidades foram deixadas em repouso durante 2 horas, período em que se visualizou uma completa separação, estando durante esse tempo a válvula aberta. Em seguida a válvula foi cuidadosamente fechada e o sobrenadante no espaço livre foi filtrado. Todos os componentes dos SMI foram cuidadosamente lavados com água destilada filtrada antes da montagem.

### 3.4. Filtração

Depois da fase de separação por densidade, procedeu-se à filtração, de modo a separar os microplásticos do NaCl, bem como do  $\text{ZnCl}_2$ . Nesta etapa, o sobrenadante é a parte mais relevante, pois é onde se encontram os microplásticos menos densos que a solução saturada.

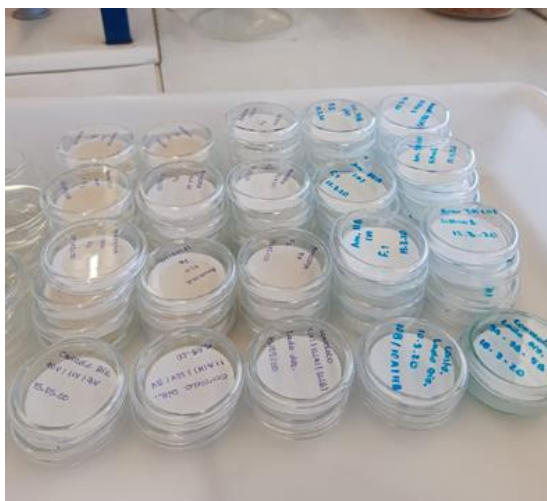
No ensaio, optou-se por um sistema de filtração por vácuo (**Figura 3.10**). Utilizou-se uma bomba de sucção a vácuo da marca Milipore, um kitassato de 1 L, duas mangueiras, uma que liga a bomba ao vaso de 3 tubuladuras e outra que liga este ao kitassato, um copo de filtração de 250 ml, uma base com fitro de placa porosa para suporte dos filtros de microfibras de vidro, uma rolha de borracha que se encaixa à boca do kitassato, uma mola que fixa o copo ao fitro e uma caixa de Petri média usada como tampa. O vaso de 3 tubuladuras funciona como um sistema de proteção, no caso de o líquido filtrado ultrapassar o limite máximo do kitassato. Foram utilizados filtros de microfibras de vidro Whatman® (GF/C) de  $1 \mu\text{m}$  de dimensão de poro e 47 mm de diâmetro e ainda uma pinça especial para o seu manuseamento.



**Figura 3.10** - Sistema de filtração por vácuo.

O processo de filtração consistiu em filtrar a sobrenadante resultante da separação por densidade. Relativamente às amostras de plâncton, de modo a não ressuspender o material sedimentado, verteu-se com cuidado a quantidade pretendida da mistura para o copo e ligou-se a bomba de vácuo, dando início à filtração, ficando no filtro, os sólidos. Este, foi então transferido com recurso a uma pinça, para uma caixa de Petri de vidro de 5 cm de diâmetro, previamente limpa e tapada (**Figura 3.11**), onde permaneceu à temperatura ambiente até a etapa seguinte. Utilizando um esguincho com NaCl, lavou-se as laterais do copo de modo a remover partículas potencialmente retidas.

Como referido anteriormente, nem todas as amostras de plâncton apresentaram uma separação visível, no entanto, todas foram filtradas do mesmo modo.



**Figura 3.11** - Filtros resultantes do processo de filtração das amostras de plâncton, armazenados em caixas de Petri individuais.

Em relação as amostras de sedimentos, foi dada uma especial atenção a todas as partículas potencialmente retidas nas superfícies internas do copo de filtração, bem como nas do SMI, com a utilização de um esguicho com  $\text{ZnCl}_2$  de densidade  $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$ . Utilizou-se cerca de 2 a 4 filtros por réplica, dependendo da concentração do sobrenadante.

Os filtros foram devidamente identificados e mantidos à temperatura ambiente até à etapa seguinte. O  $\text{ZnCl}_2$  foi ao longo do processo recuperado e reutilizado para o processamento das amostras.

### 3.5. Identificação, caracterização química e quantificação

A identificação e quantificação dos microplásticos, foi efetuada por uma análise visual, seguida de uma caracterização química. A análise dos microplásticos foi realizada em duas fases: 1) caracterização morfológica e física, e 2) caracterização e quantificação química.

#### 1) Caracterização morfológica e física

A análise visual consistiu em observar os microplásticos presentes nos filtros, através de uma lupa da marca Leica® MZ 125 (**Figura 3.12**). Para o seu reconhecimento foram considerados os seguintes critérios:

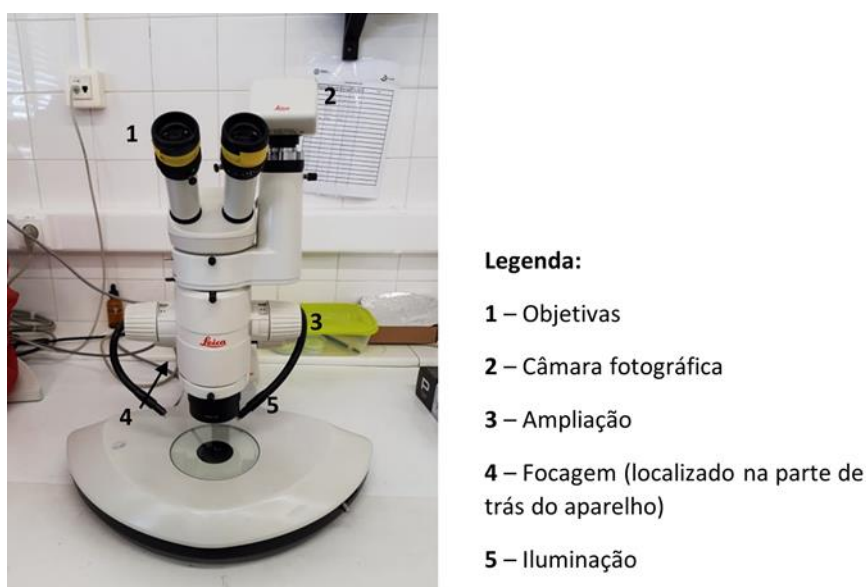
- Ausência de estruturas celulares ou orgânicas;
- Espessuras homogêneas das fibras em todo o comprimento;
- Exibição de cores claras e homogêneas;
- Brilho;
- Consistência elástica das partículas;

- Dureza determinada pela aplicação de pinças e agulhas.

Os microplásticos encontrados foram divididos em três categorias, fibras, fragmentos e filmes.

Durante a observação à lupa, procedeu-se à captura de imagens com apoio de uma câmara da marca Leica® modelo DFC 480 com auxílio do software IrfanView®. As imagens capturadas foram então utilizadas para a determinação do tamanho dos microplásticos, com apoio do programa Image J, tendo em atenção a escala utilizada para a sua captura. Em alguns casos por exemplo, partículas muito enroladas, não foi possível a determinação do seu tamanho exato.

Os microplásticos foram então divididos nas seguintes classes de tamanhos: < 0,10 mm; [0,10 - 0,50]; [0,50 - 1,00]; [1,00 - 2,00]; [2,00 - 3,00]; >3,00 mm, de modo a perceber melhor a sua distribuição pelos diferentes tamanhos.



**Figura 3.12** - Lupa binocular Leica® MZ 125 utilizada para a análise visual dos microplásticos.

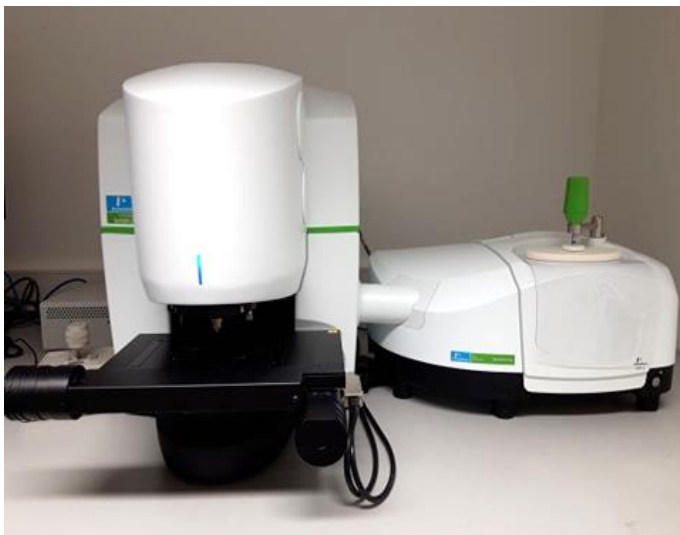
Nesta etapa, foram analisados todos os filtros resultantes do processo de filtração, bem como os controlos de contaminação por via aérea durante as diferentes fases do processamento das amostras.

## 2) Caracterização e quantificação química

Durante a análise visual, foram isoladas entre um e quatro partículas suspeitas, de agrupamentos previamente feitos, para a análise FTIR. Os agrupamentos foram contruídos tendo em conta critérios visuais (cor, brilho, espessura, forma, etc). Com recurso a uma pinça, estas foram transferidas para lâminas de microscopia côncavas e cobertas com lâminas normais, fixadas nas laterais com fita-cola, onde ficaram reservadas até à análise química.

A análise dos polímeros foi realizada no IH utilizando o sistema Spotlight 200i da PerkinElmer, que consiste num espectrómetro FTIR e microscópio equipado com ATR de imagem e detetor MCT (**Figura 3.13**), foi utilizado para o varrimento de espetros, com abertura de feixe de 100 µm x 100 µm e um

intervalo de energia entre os 500  $\text{cm}^{-1}$  e os 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros foram registados no modo de Reflexância Total Atenuada (ATR) de imagem, num total de 4 scans, com intervalos de número de onda de 1  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Foi efetuado um varrimento de fundo de 10 em 10 amostras. As correspondências entre espectros foram efetuadas com recurso à biblioteca de espectros disponibilizadas no software PerkinElmer Spectrum (versão 10.6.2.1159).



**Legenda:**

**A** - Espectrómetro

**B** - ATR-FTIR

**C** - Microscópio FTIR

**Figura 3.13** - Sistema Spotlight 200i da PerkinElmer

### 3.6. Controlo de contaminação

Durante o estudo, várias precauções foram seguidas de modo a minimizar a contaminação por via aérea durante a amostragem, preparação e análise das amostras. Algumas etapas do processamento das amostras de plâncton, como a crivagem, digestão, separação por densidade e filtração, foram realizadas com recurso a uma Câmara de Fluxo Laminar, da marca Steril – Helios. Este aparelho, permite uma circulação forçada do ar no seu interior, passando geralmente por um ou mais filtros, protegendo as amostras de contaminações.

Todas as superfícies foram limpas com etanol a 70% antes de qualquer utilização, os equipamentos foram lavados com água da torneira e detergente da loiça e seguidamente passados por água destilada filtrada e reservados de modo a evitar contaminações. Para a filtração utilizou-se filtros de microfibras de vidro Whatman® (GF/C) de 1  $\mu\text{m}$  de poro e 47 mm de diâmetro.

Os materiais de laboratório utilizados foram de vidro, metal e plástico, como caixas de Petri, gobelés, balões volumétricos, esguichos, equipamentos do sistema de filtração e sedimentação, garrafas, funis, entre outros.

O tipo de vestuário utilizado tem uma grande influência nos resultados, optando-se sempre por roupas sem polímeros sintéticos e luvas de latex ou nitrilo.

Todas as soluções preparadas, também foram filtradas utilizando filtros de microfibra de vidro Whatman® (GF/C) de 1 µm de poro e 47 mm de diâmetro, para a eliminação de partículas indesejadas. Foram ainda preparados controlos, com o intuito de detetar possíveis contaminações em cada etapa de preparação e observação das amostras. Para a preparação, começou-se por lavar as caixas de Petri com diâmetro de 5 cm com água da torneira e detergente da loiça e de seguida passados por água destilada filtrada com apoio de um esguicho. De forma a evitar a sua exposição com contaminantes presentes no ar, foram reservados com as aberturas apoiadas na mesa, previamente limpa. Após a secagem, com o auxílio de uma pinça, os filtros foram transferidos para as caixas, sendo estas imediatamente tapadas e identificadas.

As medidas para o controlo de contaminação adotadas, tiveram apoio do protocolo padronizado para a monitorização de microplásticos na água do mar elaborado por Gago et al. (2018), bem como o protocolo padronizado para a monitorização de microplásticos em sedimentos, elaborado por Frias et al. (2018).

### **3.7. Tratamento estatístico**

De forma a facilitar a compreensão de todos os dados, foi realizada uma análise estatística descritiva utilizando o software SPSS Statistics da IBM.

A escolha dos testes de hipóteses a aplicar aos dados foi feita testando inicialmente se os pressupostos, normalidade da distribuição da amostra e homocedasticidade eram cumpridos, verificando a possibilidade de aplicação de testes estatísticos paramétricos. Nos casos em que estes pressupostos não foram verificados optou-se pelos testes não paramétricos.

As normalidades da distribuição dos dados das amostras foram testadas através do teste de Shapiro-Wilk (devido a reduzida dimensão da amostra), tendo-se verificado que a maioria dos dados não apresentavam uma distribuição normal. Desta forma, foram aplicados na maior parte dos casos o teste de natureza não paramétrica - Kruskal-Wallis (para 3 fatores), com um nível de significância de 0,05. Nos casos em que os pressupostos foram verificados usou-se o teste paramétrico ANOVA (para 3 fatores), com o mesmo nível de significância.

Analisou-se a existência de diferenças estatisticamente significativas entre as concentrações de microplásticos na superfície e coluna de água, nos diferentes locais de estudo utilizando o teste de Kruskal-Wallis. Analisou-se ainda a existência de diferenças entre os tipos de microplásticos identificados, as cores, os tamanhos e os polímeros reconhecidos na superfície e coluna de água dos diferentes locais, utilizando o mesmo teste.

Para as amostras de sedimentos, verificou-se a existência de diferenças entre as concentrações de microplásticos pelas diferentes estações de amostragem das três regiões de estudo, entre os tipos, cores, tamanhos e ainda entre os tipos de polímeros identificados, com apoio do teste de Kruskal-Wallis. Analisou-se ainda a presença de diferenças significativas entre as profundidades de recolha das

amostras nas diferentes estações de amostragem nos diferentes locais, bem como entre os tipos de sedimentos recolhidos, utilizando o teste paramétrico ANOVA.



## 4. Resultados

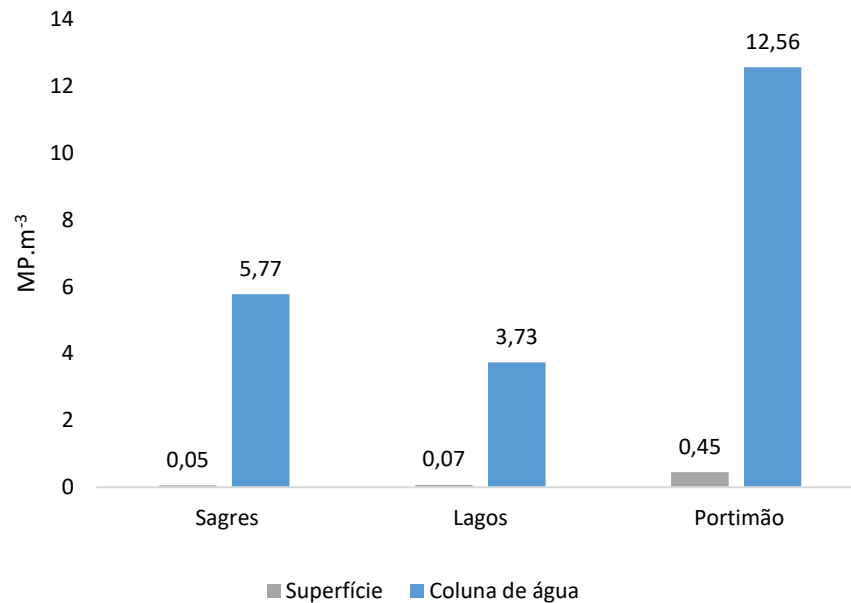
### 4.1. Microplásticos em águas

Agrupamentos prévios das partículas suspeitas como sendo microplásticos (MP) foram efetuados, tendo em conta critérios visuais (cor, brilho, espessura, etc). A partir destes, foram selecionadas entre um e quatro partículas (dependendo do número de partículas com as mesmas características) para a análise FTIR. Após essa análise a natureza das restantes, cujas características eram semelhantes, foi determinada como sendo ou não microplástico. Desta forma, foram contabilizadas o número de microplásticos em cada amostra.

Os controlos utilizados no decorrer do processamento e análise das amostras foram analisados de forma a identificar possíveis contaminantes. Estes, essencialmente fibras estão presentes no ar e podem afetar os resultados. Desta forma, as fibras com iguais características presentes nos controlos e que foram identificadas nas amostras, foram subtraídas destas.

Os resultados são apresentados em  $\text{MP.m}^{-3}$ , tendo em consideração o volume amostrado em cada estação de amostragem. Na superfície os volumes variaram de 0,73 a 90,21  $\text{m}^3$ , determinados através do fluxómetro instalado na boca da rede, enquanto que, na coluna de água manteve-se constante (1,47  $\text{m}^3$ ), determinado a partir da área da boca da rede e a profundidade de recolha que foi sempre a mesma. À superfície os resultados são apresentados em valores médios, pois foram recolhidas duas amostras em cada estação.

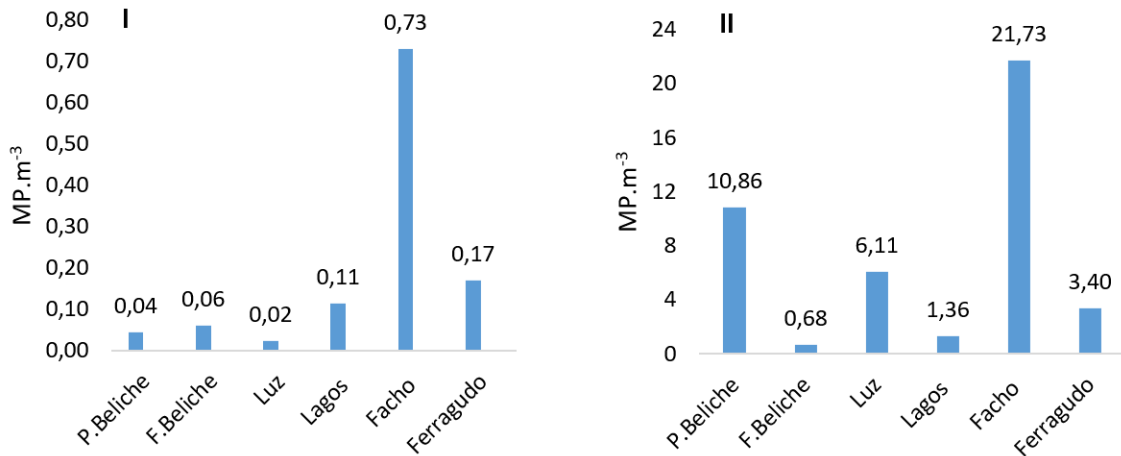
Os microplásticos foram identificados em águas através dos arrastos horizontais e verticais, em todas as regiões de estudo (**Figura 4.1**). A ocorrência à superfície descreveu uma evolução crescente da região de Sagres com  $(0,05 \pm 0,04) \text{ MP.m}^{-3}$  (média  $\pm$  desvio padrão) para a região de Portimão com  $(0,45 \pm 0,63) \text{ MP.m}^{-3}$ , apresentando Lagos uma concentração média de  $(0,07 \pm 0,05) \text{ MP.m}^{-3}$ . No entanto, na coluna de água a ocorrência não foi a mesma. Portimão destacou-se novamente com maiores concentrações (12,56  $\text{MP.m}^{-3}$ , máximo = 21,73  $\text{MP.m}^{-3}$  e mínimo = 3,40  $\text{MP.m}^{-3}$ ), seguido da região de Sagres (5,77  $\text{MP.m}^{-3}$ , máximo = 10,86  $\text{MP.m}^{-3}$  e mínimo = 0,68  $\text{MP.m}^{-3}$ ) e Lagos (3,73  $\text{MP.m}^{-3}$  máximo = 6,11  $\text{MP.m}^{-3}$  e mínimo = 1,36  $\text{MP.m}^{-3}$ ).



**Figura 4.1** - Ocorrência de microplásticos (MP.m<sup>-3</sup>) em cada região de estudo, na superfície e coluna de água.

Em todas as estações de amostragem foram identificados microplásticos na superfície e coluna de água. Maiores concentrações foram registadas na coluna de água, por consequência da malha de co-lheita utilizada que foi de 55  $\mu\text{m}$ , permitindo recolher maiores quantidades de microplásticos devido aos seus tamanhos reduzidos, quando comparada com a malha de 500  $\mu\text{m}$  utilizada no arrasto de superfície.

A estação de Facho localizada em Portimão, destacou-se perante as restantes com maiores concentrações de microplásticos tanto à superfície como na coluna de água (**Figura 4.2**), no entanto, à superfície a elevada concentração está relacionada com o reduzido volume filtrado numa das amostras recolhidas nessa estação, devido à colmatação da rede.



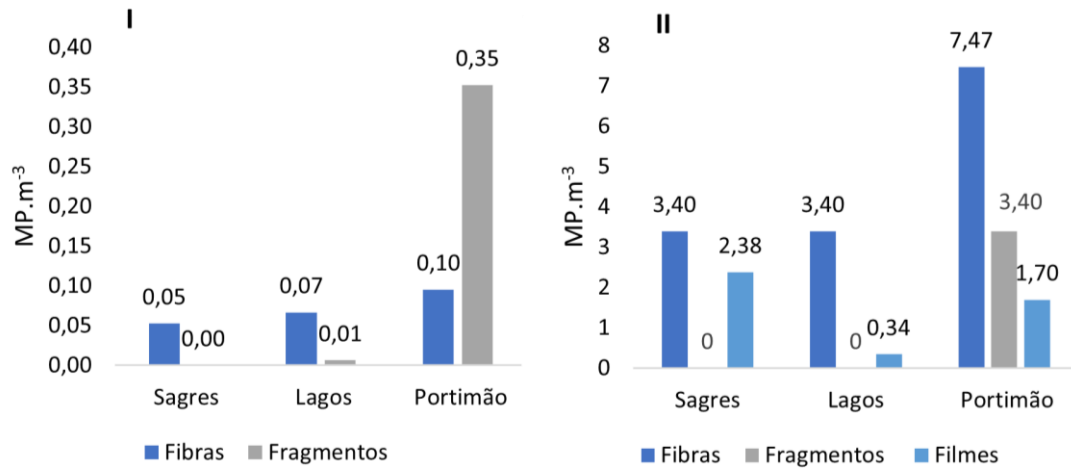
**Figura 4.2** - Ocorrência de microplásticos (MP.m<sup>-3</sup>) em cada estação de amostragem, na superfície (I) e coluna de água (II) das regiões de estudo.

Os microplásticos encontrados foram classificados em três grupos principais, fibras, fragmentos e filmes. As fibras exibiram superfícies lineares e rugosas, os fragmentos representaram uma combinação de superfícies lisas com contornos irregulares e pontiagudos e os filmes, estruturas lisas e leves, com irregularidades nas extremidades. A ocorrência destas tipologias variou entre regiões e com o tipo de arrasto.

Nos arrastos horizontais foram identificadas fibras e fragmentos. As fibras ocorreram em todas as regiões de estudo. Em Sagres foram registadas em média ( $4,00 \pm 3,46$ ) fibras, em Lagos ( $5,00 \pm 4,12$ ) fibras e em Portimão ( $7,00 \pm 10,39$ ) fibras. Os fragmentos foram identificados em Lagos e em Portimão, em quantidades de ( $0,25 \pm 0,50$ ) e ( $1,00 \pm 1,00$ ) fragmentos, respetivamente. Desta forma, à superfície 93% dos microplásticos identificados foram fibras e 7% fragmentos.

Na coluna de água, foram identificadas fibras (65%), filmes (20%) e fragmentos (15%). As fibras e os filmes foram encontrados em todas as regiões de estudo. Em Sagres foram registadas em média 5,00 fibras e 3,50 filmes, em Lagos 5,00 fibras e 0,50 filmes e em Portimão 11,00 fibras e 2,50 filmes. Os fragmentos foram identificados apenas em Portimão (5,00 fragmentos).

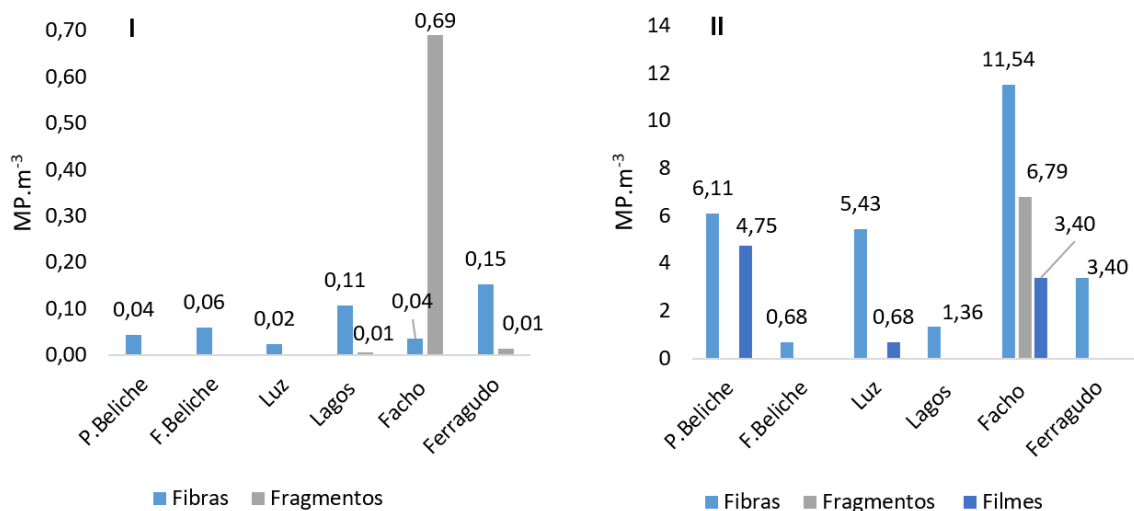
Desta forma, verificou-se que as fibras foram identificadas em todas as regiões independentemente do tipo de arrasto, descrevendo uma evolução crescente de Sagres para Portimão (**Figura 4.3**).



**Figura 4.3** - Ocorrência de microplásticos (MP.m<sup>-3</sup>) por tipo em cada região de estudo, na superfície (I) e coluna de água (II).

À superfície, em todas as estações de amostragem foram identificadas fibras, em que maiores concentrações ocorreram na estação de Ferragudo localizada em Portimão. A mesma quantidade de fragmentos (em média 1,00 fragmento) foi identificada nas estações de Facho, localizada na mesma região e em Ferragudo, no entanto, o reduzido volume de água filtrada numa das amostras recolhidas em Facho, implicou concentrações maiores.

Na coluna de água em todas as estações foram identificadas fibras. A estação de Facho, localizada em Portimão destacou-se com a presença das três tipologias (**Figura 4.4**).



**Figura 4.4** - Ocorrência de microplásticos (MP.m<sup>-3</sup>) por tipo em cada estação de amostragem, na superfície (I) e coluna de água (II) das regiões de estudo.

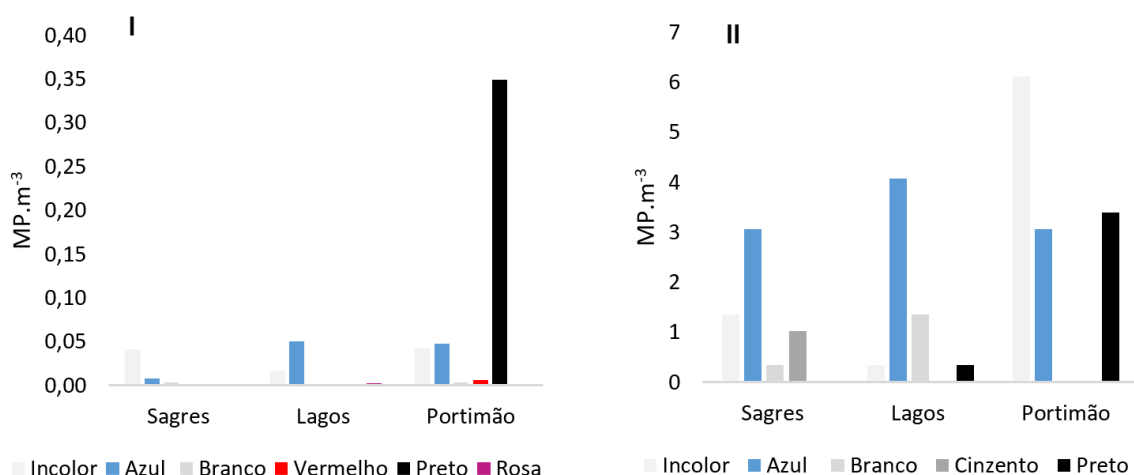
Diferentes cores foram identificadas nos microplásticos (azul, incolor, cinzento, preto, vermelho e rosa), variando entre locais e com a tipologia, na superfície e coluna de água.

À superfície ocorreram microplásticos com todas as cores anteriormente mencionadas, exceto o cinzento, verificando-se em Sagres um maior número de microplásticos incolores ( $3,25 \pm 4,03$  MP). Em Lagos e em Portimão, os microplásticos azuis foram encontrados em maiores quantidades com ( $4,00 \pm 6,05$ ) MP e ( $3,50 \pm 4,73$ ) MP, respetivamente. No entanto, os resultados indicaram maiores concentrações para os microplásticos pretos relativamente aos azuis em Portimão, o que está relacionado com reduzido volume de água filtrada numa das amostras recolhidas em Facho.

Na coluna de água, em Sagres foram registadas em maiores quantidades microplásticos azuis (4,50 MP azuis), assim como em Lagos (3,50 MP azuis). Em Portimão os microplásticos incolores predominaram (9,00 MP incolores).

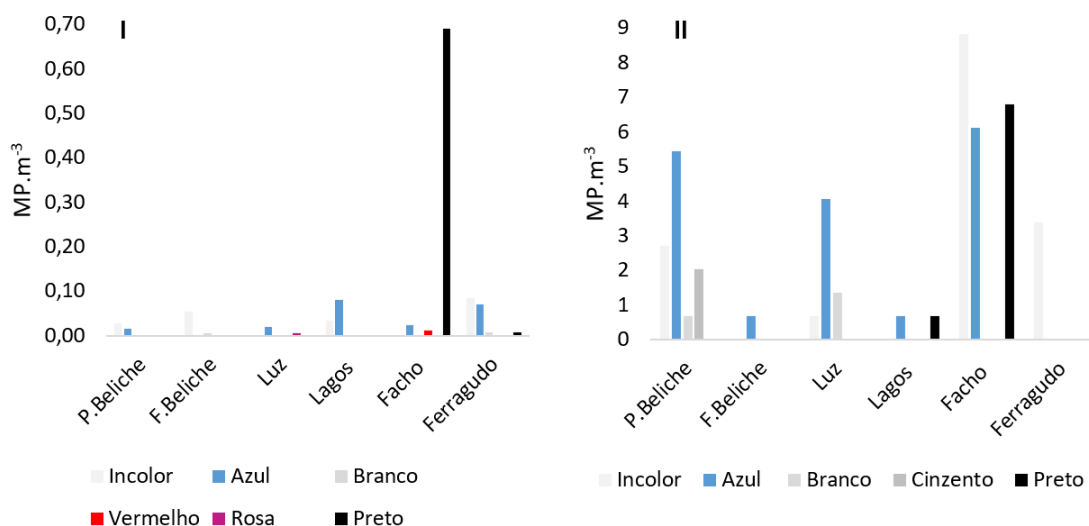
De um modo geral, verificou-se que as cores azul e incolor permaneceram à superfície e na coluna de água em todas as regiões de estudo, sendo o azul reconhecido em fibras, fragmentos e filmes e o incolor apenas em fibras.

A **Figura 4.5**, representa a ocorrência de microplásticos por cor em cada região, na superfície e coluna de água.



**Figura 4.5** - Ocorrência de microplásticos (MP.m<sup>-3</sup>) por cor em cada região de estudo, na superfície (I) e coluna de água (II).

Uma maior variabilidade de cores à superfície, foi observada na estação de Ferragudo (**Figura 4.6**) localizada em Portimão (em média 6,00 fibras incolores, 5,00 fibras azuis, 1,00 fragmento branco e 1,00 fragmento preto). Na coluna de água a Praia de Beliche foi a que se destacou (em média 8,00 fibras azuis, 4,00 incolores, 3,00 cinzentas e 1,00 branca), apresentando todas as estações de amostragem com exceção de Ferragudo, microplásticos azuis (fibras e filmes).

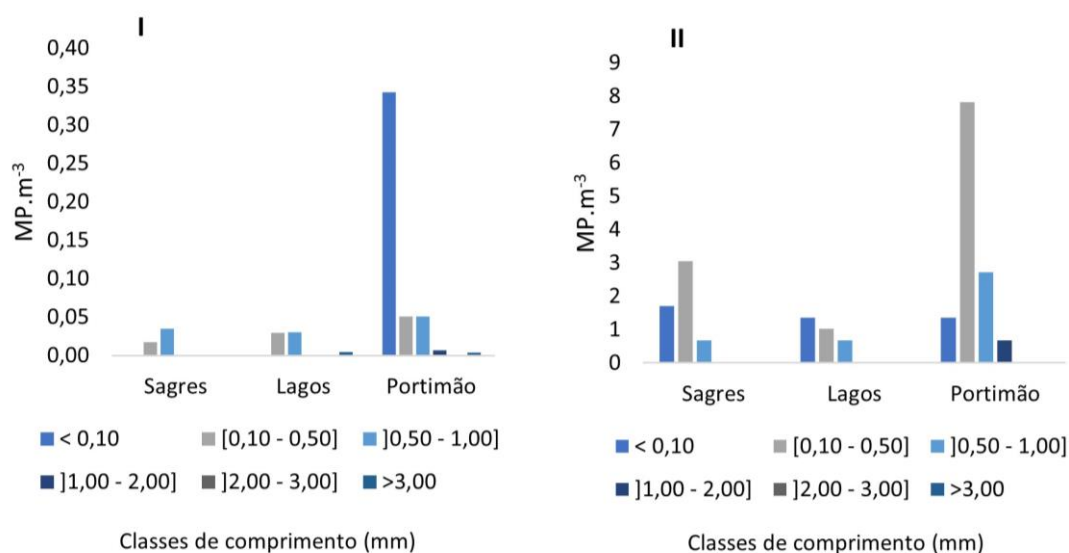


**Figura 4.6** - Ocorrência de microplásticos (MP.m<sup>-3</sup>) por cor em cada estação de amostragem, na superfície (I) e coluna de água (II) das regiões estudo.

Apresenta-se as concentrações de microplásticos por classes de comprimento em cada região, na superfície e coluna de água (**Figura 4.7**). Os limites de detenção dos tamanhos foram de 1  $\mu$ m a 5 mm.

Em Sagres e em Lagos a maior parte dos microplásticos identificados à superfície, apresentaram tamanhos entre 0,50 e 1,00 mm. Em Portimão as dimensões mais frequentes pertenceram a mesma classe, no entanto, devido ao reduzido volume filtrado numa das amostras na estação de Facho, a concentração de microplásticos na classe de comprimento inferior a 0,10 mm mostrou ser maior. Na superfície a menor dimensão registada foi de 0,09 mm num fragmento encontrado em Portimão, enquanto que o maior foi identificado num filme, com dimensão superior a 5,00 mm em Sagres, não sendo então considerado um microplástico.

Na coluna de água, em todas as regiões houve uma predominância de microplásticos pertencentes a classe de comprimento [0,10 - 0,50] mm, exceto em Lagos. A menor dimensão verificada foi de 0,07 mm num conjunto de fibras enroladas em Lagos e a maior foi 1,20 mm identificado numa fibra em Portimão.

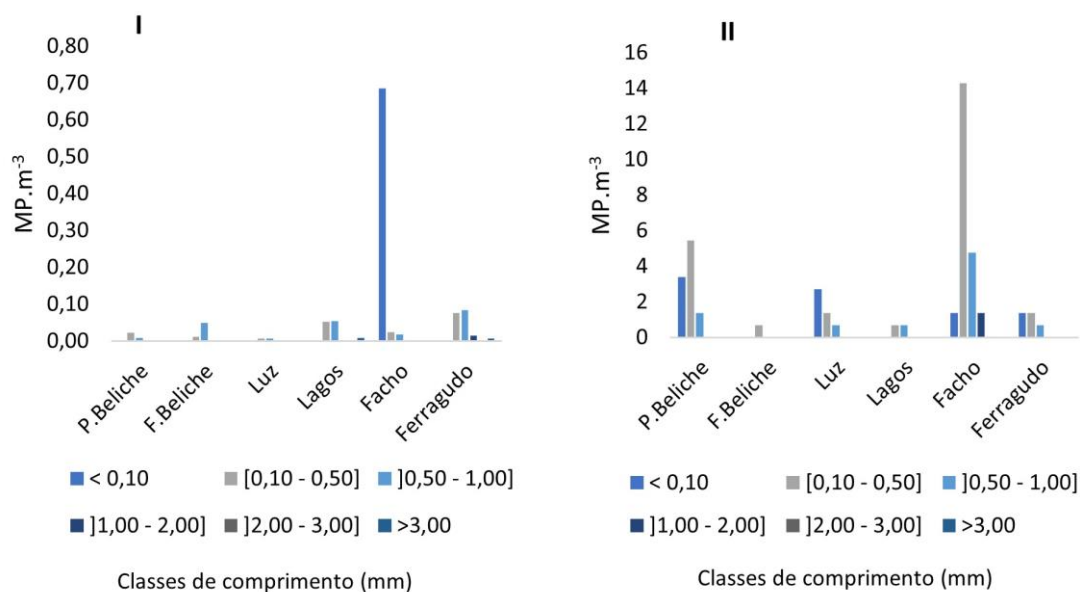


**Figura 4.7** - Ocorrência de microplásticos ( $\text{MP.m}^{-3}$ ) por classes de comprimento em cada estação de amostragem, na superfície (I) e coluna de água (II) das regiões estudo.

Verificou-se que em todas as estações de amostragem a maioria dos microplásticos identificados à superfície da água, apresentaram tamanhos entre 0,10 mm e 1,00 mm. Na estação de Facho, foi identificado um fragmento preto na classe de tamanho inferior a 0,10 mm.

Na coluna de água, microplásticos pertencentes a classe de comprimento [0,10 – 0,50] mm foram identificados em todas as estações de amostragem.

A **Figura 4.8**, representa a ocorrência de microplásticos por classes de comprimento em todas as estações de amostragem das regiões de estudo, na superfície e coluna de água.



**Figura 4.8** - Ocorrência de microplásticos (MP.m<sup>-3</sup>) por classes de comprimento, em todas as estações de amostragem na superfície (I) e coluna de água (II), das regiões de estudo.

## 4.2. Microplásticos em sedimentos

Após a confirmação da natureza das partículas suspeitas selecionadas, estimou-se o número de microplásticos em cada amostra, seguindo o mesmo método descrito anteriormente.

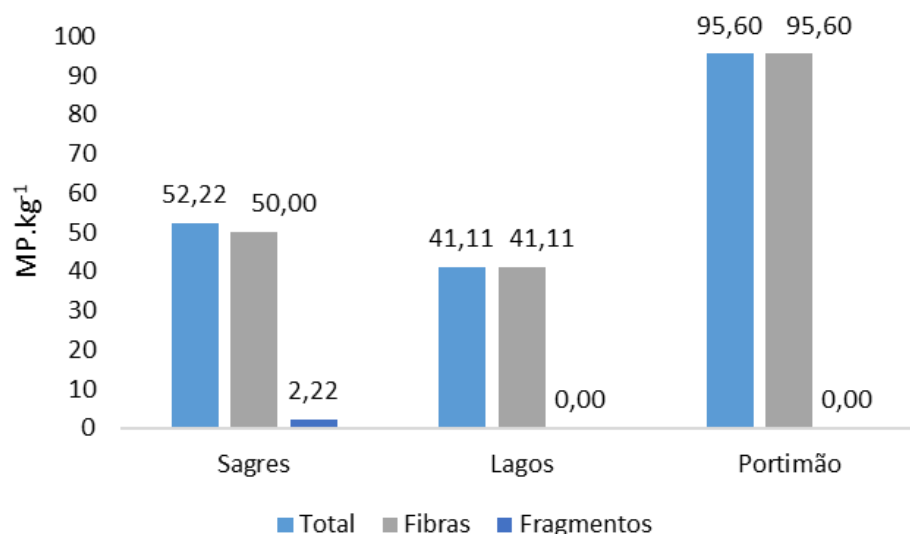
Os microplásticos foram identificados nos sedimentos em todas as regiões de estudo. As quantidades variaram de região para região, apresentando Portimão uma concentração média de  $(95,56 \pm 71,88)$  MP.kg<sup>-1</sup> (média  $\pm$  desvio padrão) de sedimento (peso de sedimento seco, PSS), a região de Sagres  $(52,22 \pm 48,21)$  MP.kg<sup>-1</sup> de sedimento (PSS) e Lagos  $(41,11 \pm 63,44)$  MP.kg<sup>-1</sup> de sedimento (PSS). Estes resultados foram obtidos tendo em consideração a quantidade de sedimento processado para cada amostra (replicados de 50g) e a média dos microplásticos identificados por kg de sedimento (PSS) das 6 amostras analisadas, para cada local.

Os controlos utilizados durante o processamento e análise das amostras foram analisados, de modo a identificar possíveis contaminações, tendo sido encontradas apenas fibras. Foram considerados contaminantes aquelas com as mesmas características que as encontradas nas amostras de sedimentos, sendo então subtraídas.

Os microplásticos encontrados foram identificados em fibras e fragmentos. Destas duas morfologias, as fibras foram identificadas em todas as regiões de estudo, destacando-se a região de Sagres com a presença de 2 fragmentos numa das estações de amostragem. Nessa região as fibras corresponderam a 96% do total de microplásticos identificados e os fragmentos 4%. Em Lagos e em Portimão, o total de microplásticos encontrados foram fibras.



Na **Figura 4.9**, são apresentadas as concentrações médias de  $\text{MP.kg}^{-1}$  de sedimento (PSS) e as concentrações médias por tipo, em cada região.



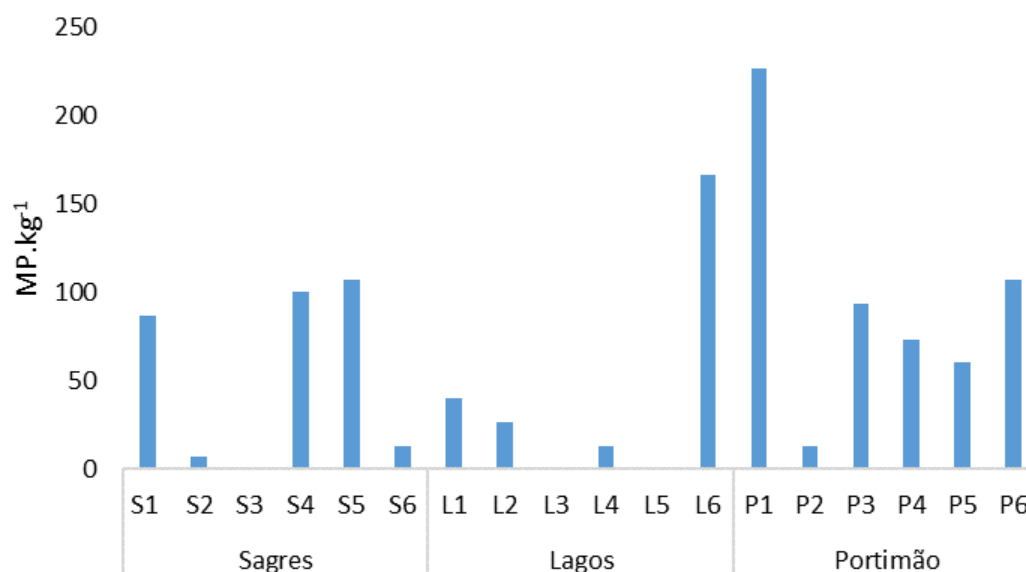
**Figura 4.9** - Ocorrência total de microplásticos e ocorrência por tipo ( $\text{MP.kg}^{-1}$ ) nos sedimentos, em cada região de estudo.

Em Sagres, em todas as estações de amostragem foram identificados microplásticos, com exceção da estação S3 (localizada a cerca de 1 km da costa), enquanto que, a estação com maior incidência de microplásticos foi a S5 ( $5,33 \pm 3,21 \text{ MP}$ ). Nessa região não se verificou uma relação direta entre a abundância de microplásticos e a localização das diferentes estações.

Em Lagos, os microplásticos não foram identificados em todas as estações (L3 e L5). Localizadas próximas da costa, as estações L1 e L6 apresentaram uma maior abundância de microplásticos, verificando-se maiores valores na estação L6 ( $8,33 \pm 2,31 \text{ MP}$ ). Mais afastado localizou-se a estação L4, onde a sua incidência foi menor ( $0,67 \pm 0,57 \text{ MP}$ ), não se verificando assim uma relação direta entre as quantidades de microplásticos e a localização de cada estação, pois nas estações intermédias não foram identificados microplásticos.

Em Portimão, os microplásticos foram identificados em todas as estações de amostragem, incidindo-se em maiores quantidades nas estações P1 e P6, localizadas próximas da costa. Verificou-se que as estações P3 e P4, mais afastadas, exibiram uma maior concentração de microplásticos em comparação com as estações P2 e P5. Desta forma, não se verificou uma relação direta entre a abundância de microplásticos e a localização das diferentes estações de recolha em Portimão.

A **Figura 4.10**, representa a ocorrência de microplásticos nos sedimentos ( $\text{MP.kg}^{-1}$ ) em cada estação de amostragem dos locais de estudo.



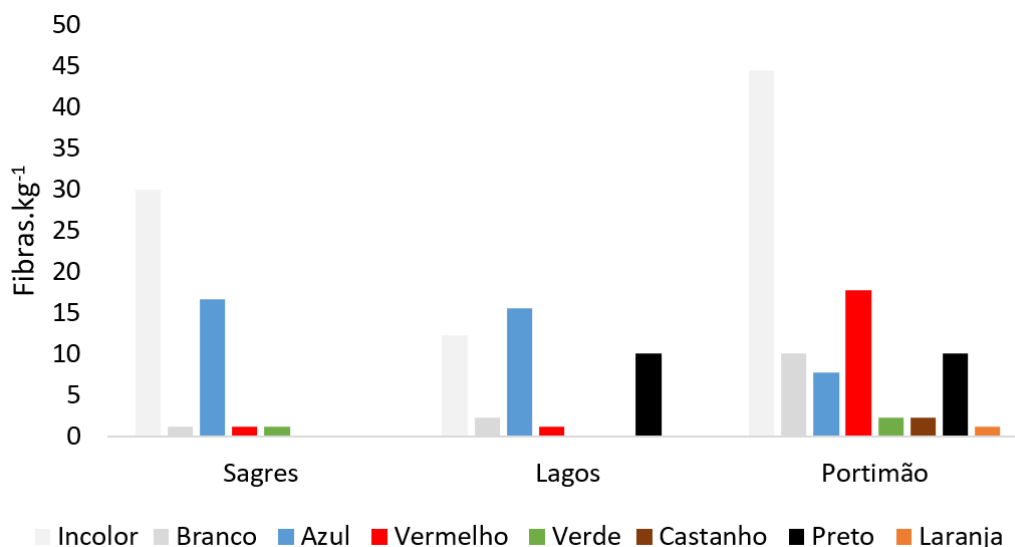
**Figura 4.10** - Ocorrência de microplásticos nos sedimentos (MP.kg<sup>-1</sup>) em cada estação de amostragem, das regiões de estudo

Relativamente às tipologias identificadas, em todas as estações com incidência de microplásticos foram detetadas fibras. Na estação S4 em Sagres foram ainda identificados dois fragmentos.

No que se refere às cores (**Figura 4.11**), em Sagres verificou-se uma maior concentração de microplásticos incolores, seguido do azul identificadas em fibras. Os dois fragmentos encontrados na estação S4 eram brancos.

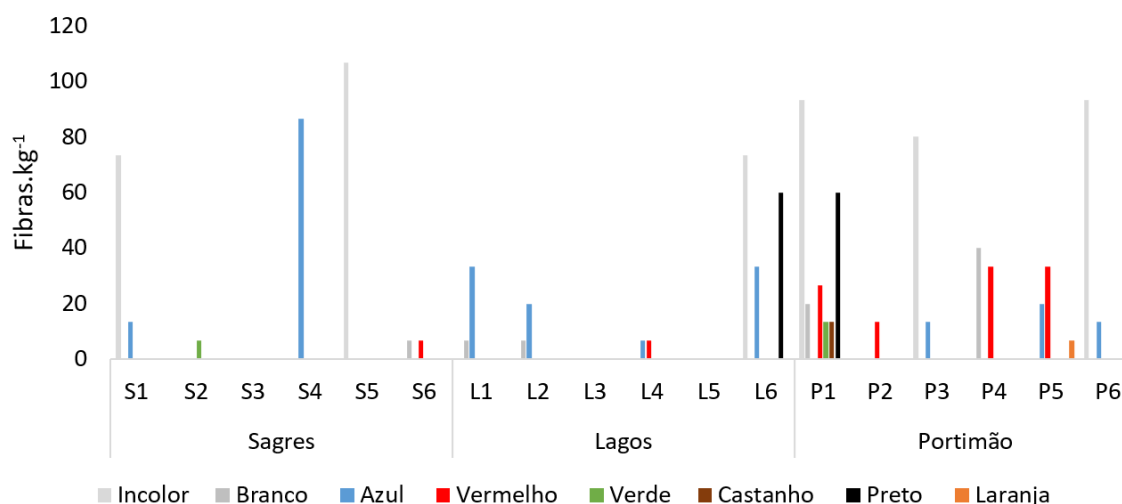
Na região de Lagos, as fibras azuis foram identificadas em maiores concentrações, seguido das incolores e pretas.

Portimão apresentou uma maior variabilidade de cores, destacando-se as fibras incolores, vermelhas e pretas com maiores concentrações, e um contributo assinalável das fibras brancas e azuis.



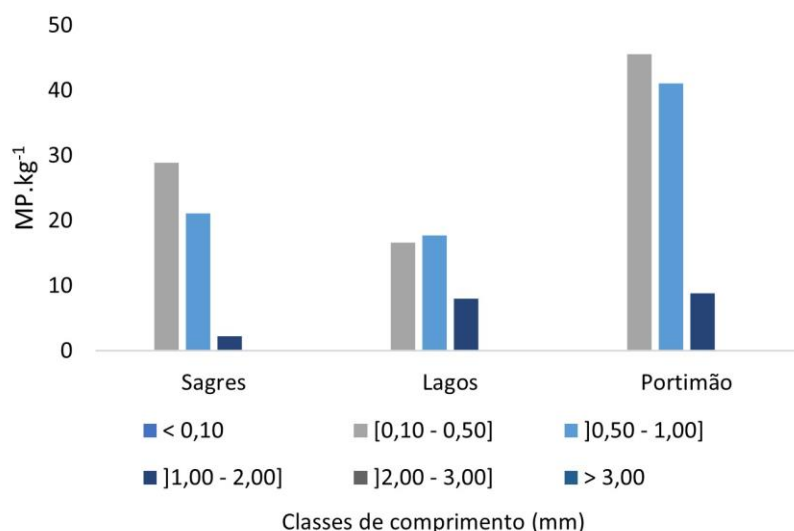
**Figura 4.11** - Ocorrência de microplásticos nos sedimentos (Fibras.kg<sup>-1</sup>) por cor, em cada região de estudo.

Relativamente às diferentes estações de amostragem, não se verificou uma variabilidade de cores nos microplásticos identificados (fibras) nas estações das regiões de Sagres e Lagos. Em Portimão a estação P1 apresentou uma maior variação de cores em relação às restantes (**Figura 4.12**).



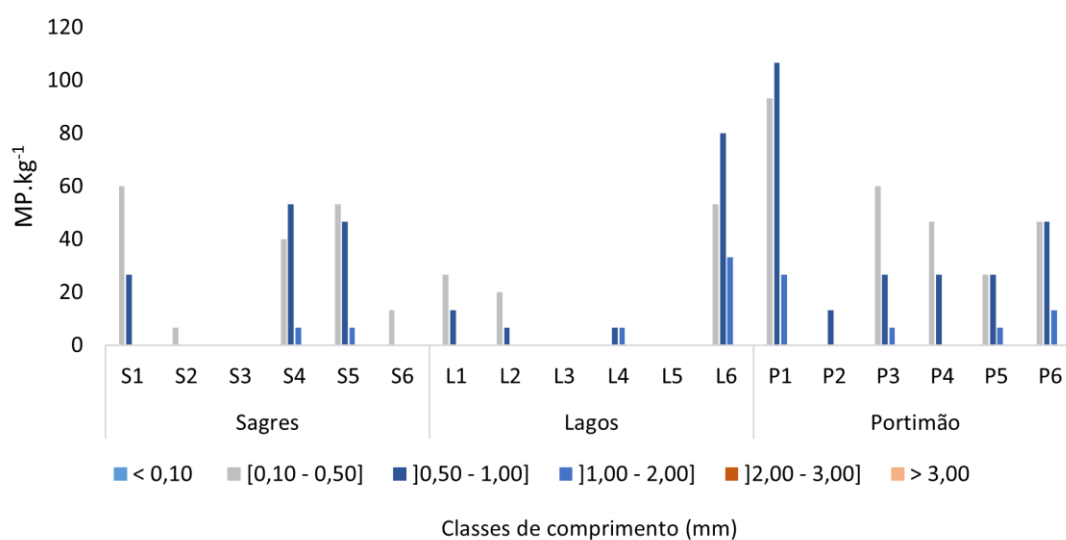
**Figura 4.12** - Ocorrência de microplásticos nos sedimentos (Fibras.kg<sup>-1</sup>) por cor em cada estação de amostragem das regiões de estudo.

Em relação aos tamanhos dos microplásticos identificados, através da **Figura 4.13** é possível observar que, em todas as regiões os microplásticos estiveram presentes em maior quantidade na classe de comprimento de [0,10 - 0,50] mm e [0,50 - 1,00] mm. De um modo geral, o maior tamanho identificado foi de 1,90 mm, determinado numa fibra preta proveniente da região de Lagos, enquanto que, o menor tamanho registado foi de 0,20 mm numa fibra azul encontrado em Portimão. Os limites de detenção dos tamanhos foram de 1 µm a 5 mm.



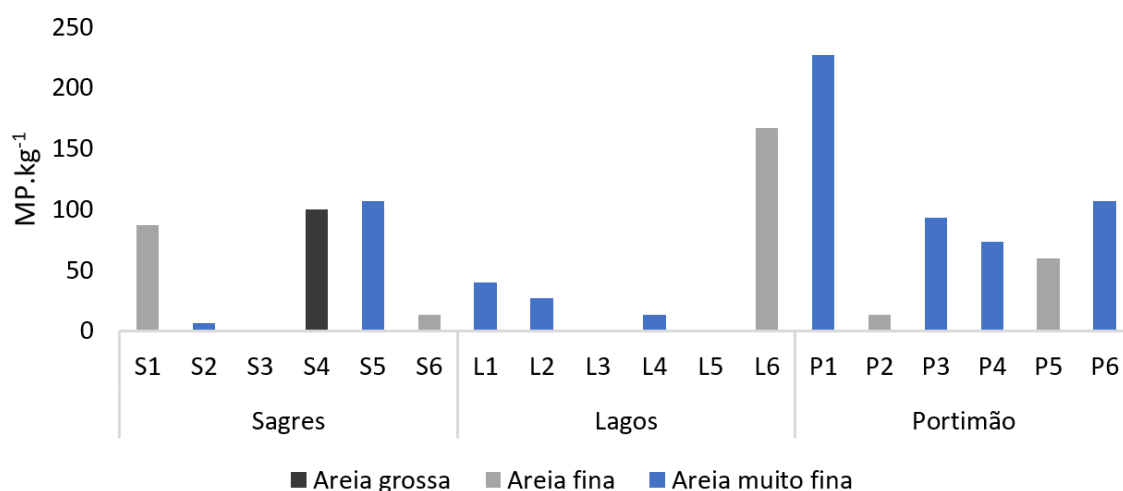
**Figura 4.13** - Ocorrência de microplásticos nos sedimentos (MP.kg<sup>-1</sup>) por classes de tamanho em cada região de estudo.

Entre as diferentes estações de amostragem, verificou-se uma maior variabilidade de tamanhos, nas estações onde a ocorrência de microplásticos foi maior (**Figura 4.14**).



**Figura 4.14** - Ocorrência de microplásticos (MP.kg<sup>-1</sup>) por classe de tamanho nas diferentes estações de amostragem, em cada região de estudo.

Relativamente aos tipos de sedimentos recolhidos, em Portimão verificou-se maiores concentrações de microplásticos na areia muito fina comparativamente a areia fina, ocorrendo o contrário em Lagos. Em Sagres, verificou-se maiores concentrações de microplásticos na areia muito fina, no entanto, notou-se um contributo assinalável na areia grossa e fina (**Figura 4.15**).



**Figura 4.15** - Ocorrência de microplásticos (MP.kg<sup>-1</sup>) por tipo de sedimento nas diferentes estações de amostragem de cada região de estudo.

### 4.3. Análise FTIR

#### 4.3.1. Águas

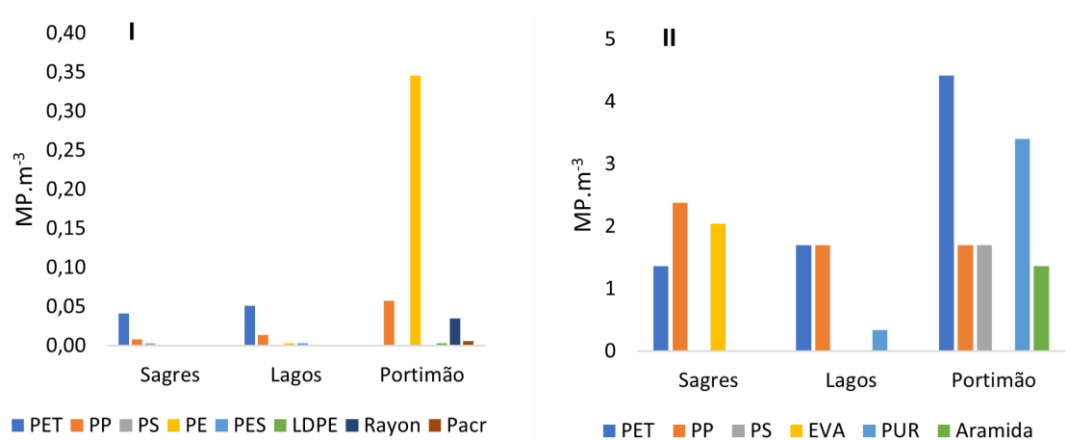
Provenientes de Sagres, vinte partículas recolhidas à superfície da água foram submetidas à análise FTIR. Destes, quatro foram identificados como PET, dois como PP e um como PS, apresentando uma das partículas de PP um tamanho maior que 5 mm, não sendo assim considerado um microplástico. Da coluna de água foram analisadas nove partículas, em que quatro foram identificados como PP e um como Etileno Acetato de Vinila (EVA).

Da região de Lagos, foram isoladas vinte e nove partículas recolhidas na superfície da água, sendo três classificados como PP, dois como PET, um como PES e outro como PE. Da coluna de água foram analisadas treze, destas, cinco foram identificados como PP, um PET e um PUR.

Da superfície da água em Portimão, foram selecionadas quarenta e cinco partículas, em que quatro foram identificados como PP, um LDPE, um Rayon, um PE e um Poliacrilato (PAcr). Das amostras recolhidas na coluna de água, foram isoladas para análise dez partículas, identificando-se um PET, um PP, um PS e uma Aramida.

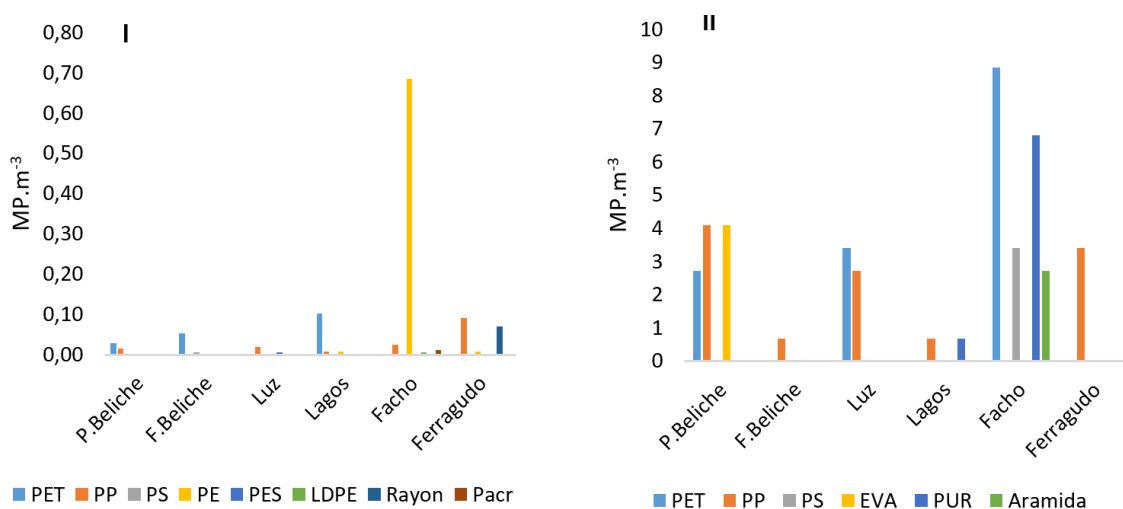
A partir da **Figura 4.16**, verifica-se que de entre as três regiões, Portimão apresentou uma maior variabilidade de polímeros tanto na superfície como na coluna de água. A presença de PET e PP ocorreu em todas regiões de estudo, nos dois compartimentos, exceto em Portimão em que não foi identificado PET à superfície. Verificou-se na mesma região que através dos arrastos horizontais o PE apresentou uma concentração maior, isto devido ao reduzido volume filtrado numa das amostras recolhidas na estação de Facho.

Apresenta-se os resultados após a análise feita, tendo em conta os agrupamentos previamente definidos.



**Figura 4.16** - Ocorrência de microplásticos (MP.kg<sup>-1</sup>) por tipo de polímero em cada região de estudo, na superfície (I) e coluna de água (II).

Observa-se a partir da **Figura 4.17** que a estação de Facho apresentou uma maior variabilidade de polímeros na superfície e coluna de água, relativamente as restantes estações, o que justifica a presença de diferentes polímeros em Portimão.



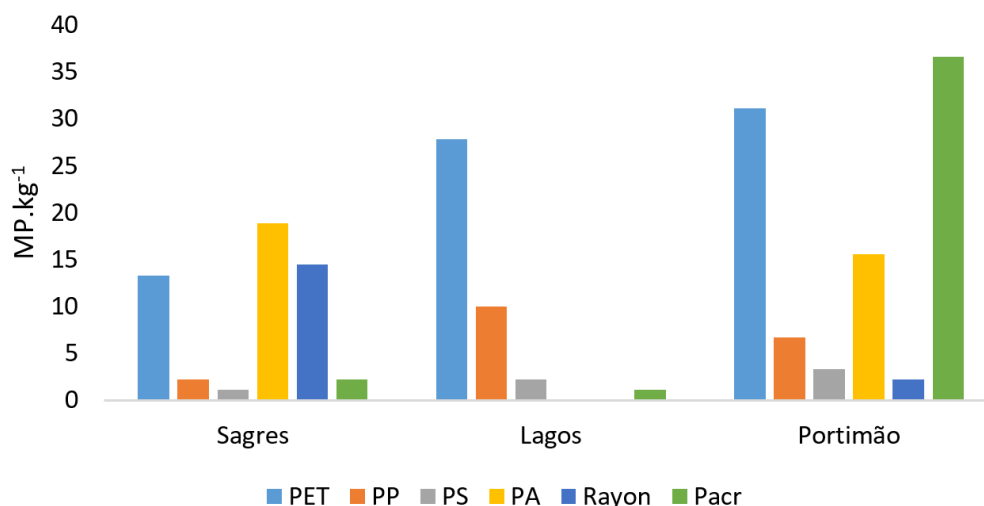
**Figura 4.17** - Ocorrência de microplásticos (MP.m<sup>-3</sup>) por tipo de polímero em cada estação de amostragem das regiões de estudo, na superfície (I) e coluna de água (II).

#### 4.3.2. Sedimentos

Provenientes de Sagres, trinta e cinco partículas foram separadas para a análise FTIR, classificando-se duas como PET, duas Poliamidas (PA), um PP, um Rayon, um PAcr e um PS.

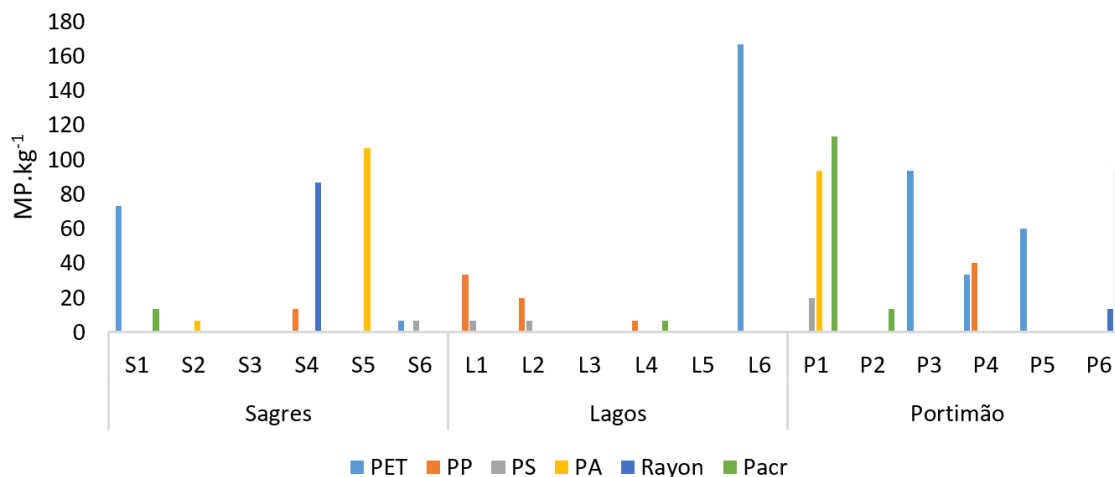
Das amostras recolhidas em Lagos foram isoladas trinta e quatro partículas, identificando-se três PET, três PS, dois PP e um PAcr.

De Portimão, quarenta e uma partículas foram submetidas a análise FTIR, destes seis foram classificados como PAcr, três PET, dois PA, dois Rayon, um PP e um PS. Verifica-se a partir da **Figura 4.18** que, as regiões de Sagres e Portimão apresentaram uma maior variabilidade de polímeros nas amostras de sedimentos estudadas.



**Figura 4.18** - Ocorrência de microplásticos ( $\text{MP.kg}^{-1}$ ) por tipo de polímero nos sedimentos de cada região de estudo.

Relativamente às diferentes estações de amostragem verificou-se que, em Portimão estas apresentaram uma maior variabilidade de polímeros entre si, quando comparado com as estações das regiões de Sagres e Lagos (**Figura 4.19**).



**Figura 4.19** - Ocorrência de microplásticos ( $\text{MP.kg}^{-1}$ ) por tipo de polímero, nos sedimentos de cada estação de amostragem das regiões de estudo.

#### 4.3.3. Resumo FTIR

São apresentados na **Tabela 4.1**, os polímeros identificados à superfície, na coluna de água e nos sedimentos a partir da análise FTIR. Das doze amostras recolhidas por arrastos horizontais em todas

as regiões de estudo, duzentos e seis partículas foram identificadas como suspeitas. Destas, noventa e sete foram analisadas no FTIR, identificando-se vinte e dois microplásticos (23% do total analisado) e o restante (77%) classificado como fibras de celulose natural.

Das amostras recolhidas por arrastos verticais de todas as regiões de estudo (6 amostras), foram identificadas cento e oitenta e sete partículas suspeitas, em que trinta e cinco foram submetidas a análise FTIR. Através desta análise dezasseis partículas foram classificadas como microplásticos (46% do total analisado) e dezanove como fibras de celulose natural (54%).

Como referido anteriormente, em cada região de estudo foram recolhidas seis amostras de sedimentos, sendo analisadas três réplicas de 50 g para cada amostra. Desta forma, foram identificadas no total setecentos e vinte e três partículas (202 em Sagres, 250 em Lagos e 271 em Portimão) suspeitas. Do total de partículas identificadas, cento e dez foram seleccionadas para análise FTIR, em que trinta e cinco foram identificados como microplásticos (32%), dois como aditivos de plásticos (ftalato e acrilato – 2%) e as restantes como fibras de celulose natural (66%).

**Tabela 4.1** - Apresentação geral dos polímeros identificados na superfície, coluna de água e sedimentos a partir da análise FTIR.

Superfície da água		Coluna de água		Sedimentos	
Polímeros	Total identificado	Polímeros	Total identificado	Polímeros	Total identificado
PP	9	PP	10	PET	10
PET	6	PET	2	PAcr	9
PE	2	PS	1	PP	5
PS	1	EVA	1	PS	4
PES	1	PUR	1	PA	3
LDPE	1	Aramida	1	Rayon	3
Rayon	1	-	-	-	-
PAcr	1	-	-	-	-

Como referido anteriormente, nem todas as partículas suspeitas seleccionadas foram classificadas como sendo microplásticos. Das partículas seleccionadas nas amostras de superfície verificou-se um erro de 77%, na coluna de água 54% e nos sedimentos 68%, o que realça a importância da confirmação visual.



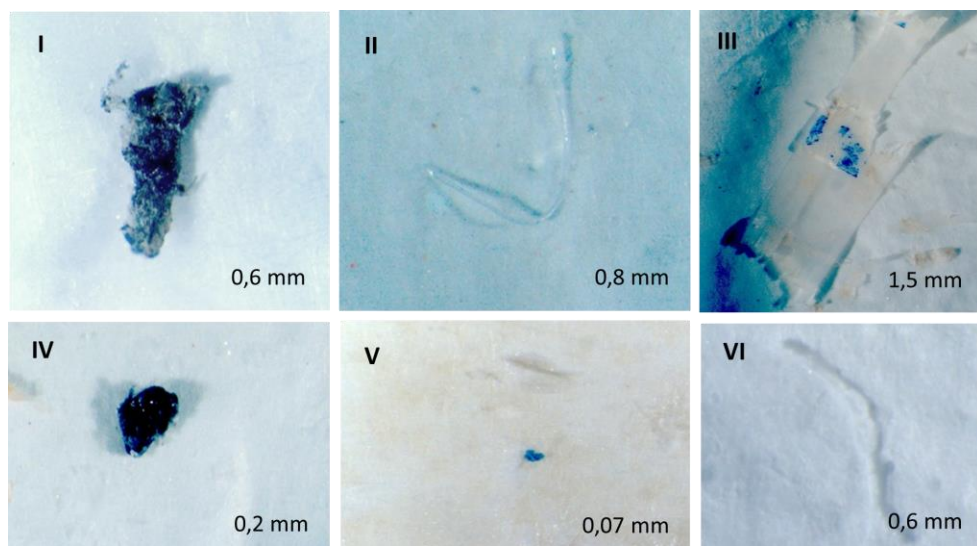
#### 4.4. Tratamento estatístico

Aplicou-se o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis aos dados com distribuição não normal. A partir desse teste não foi possível afirmar a existência de diferenças estatisticamente significativas entre os tipos, cores, tamanhos e polímeros nas amostras das diferentes regiões, na superfície, coluna de água e sedimentos. Através do mesmo teste foi possível confirmar que não existem diferenças significativas entre as concentrações de microplásticos nos diferentes tipos de sedimentos recolhidos. No entanto, verificou-se uma tendência de maiores concentrações na areia muito fina. Da mesma forma, não se verificou diferenças significativas entre os tamanhos dos microplásticos e o tipo de sedimento, no entanto, confirmou-se que na areia muito fina a maioria dos microplásticos identificados pertenceram a classe de comprimento  $[0,10 - 0,50]$  assim como na areia fina. Na areia grossa foram identificados em maiores concentrações microplásticos entre 0,1 mm e 1 mm.

O teste paramétrico ANOVA permitiu afirmar que, não existem diferenças estatisticamente significativas entre a profundidade de recolha das amostras de sedimentos nas regiões de estudo, assim como não há diferenças estatisticamente significativas entre as concentrações de microplásticos e a proximidade das estações à costa, nas regiões de estudo.

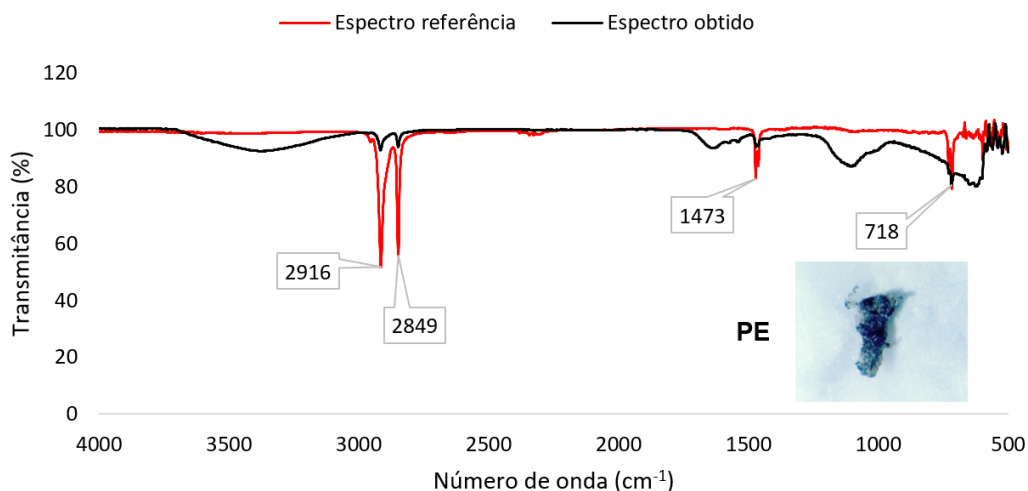
#### 4.5. Microplásticos encontrados

Como referido anteriormente, na superfície e na coluna de água os microplásticos foram divididos em três grupos: fibras, fragmentos e filmes. A **Figura 4.20**, representa algumas fotografias tiradas aos microplásticos mais representativos. Devido a escolha de diferentes escalas para a captura das imagens, é apresentado no canto inferior direito o comprimento (mm) de cada microplástico. A seguir são ainda apresentados os espectros correspondentes.



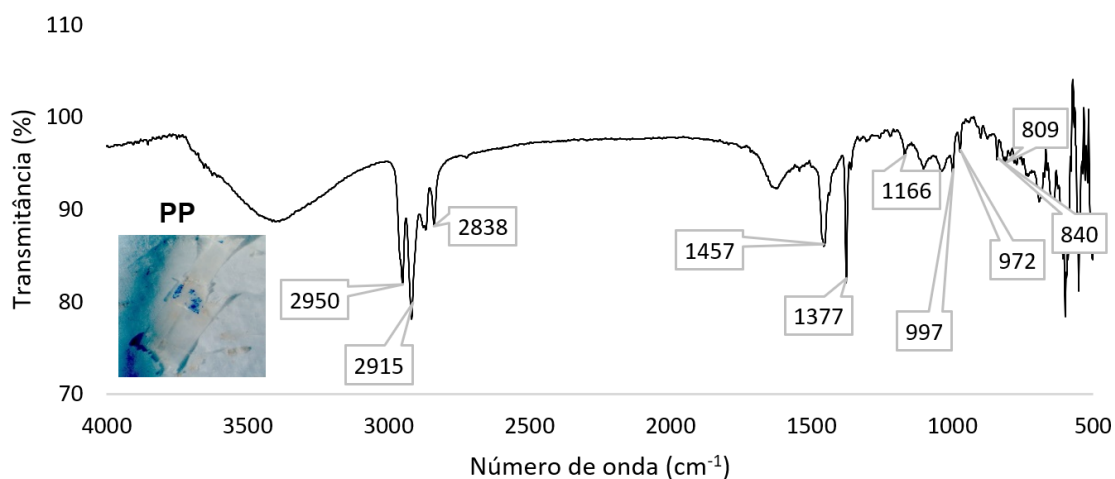
**Figura 4.20** - Fotografias de alguns microplásticos identificados na superfície e coluna de água. I) Fragmento preto (PE); II) Fibra transparente (PET); III) Fragmento branco (PP); IV) Fragmento preto (LDPE); V) Filme azul (EVA); VI) Fibra branca (PS).

Cada espectro é constituído por bandas de absorção infravermelha que representam as funcionalidades químicas de um determinado material (Jung et al., 2018). Para cada espectro obtido é apresentado o espectro de referência com a indicação das bandas características.

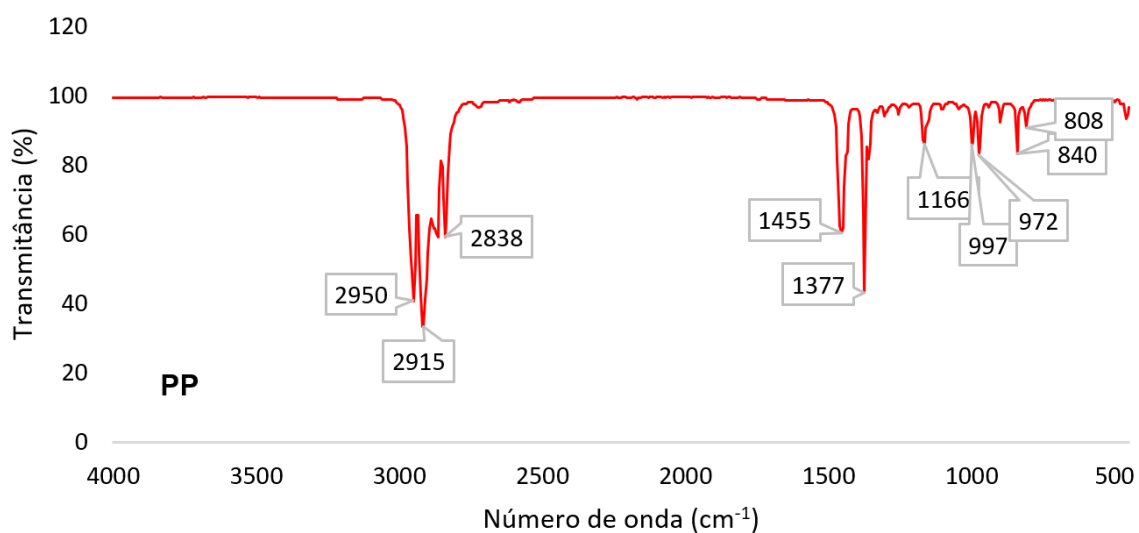


**Figura 4.21** - Espectro resultante da análise de um fragmento preto identificado na superfície da água da estação de Ferragudo (Portimão).

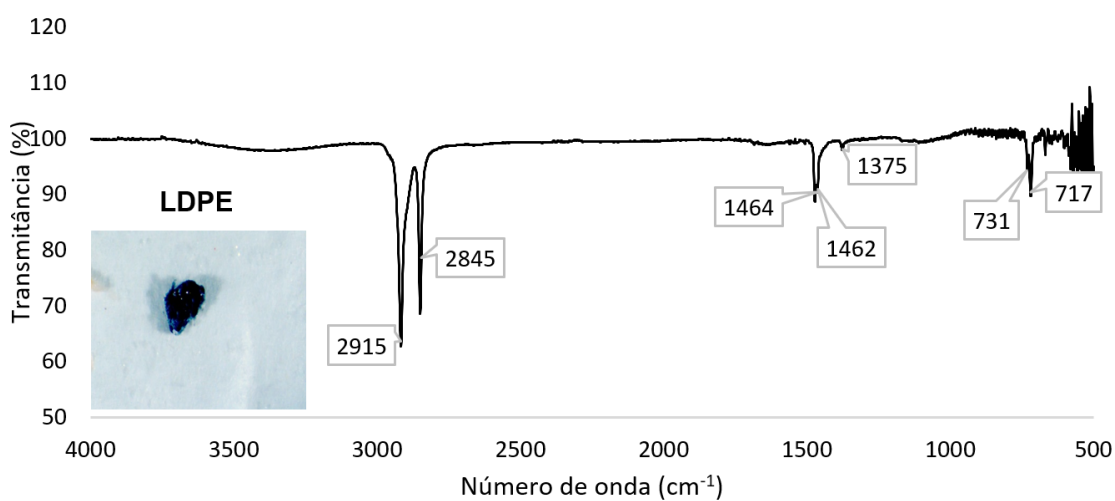
Alguns dos espectros obtidos (**Figura 4.22, 4.24, 4.26**) por apresentarem bandas/picos menos intensos (% de transmitância) que os espectros de referência (**Figura 4.23, 4.25, 4.27**), não foi possível a sobreposição.



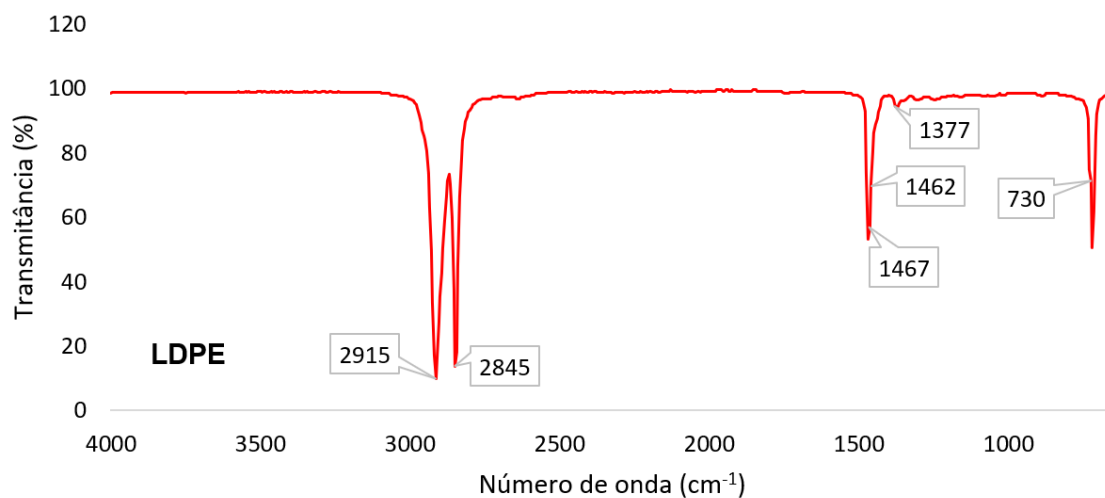
**Figura 4.22** - Espectro resultante da análise de um fragmento branco identificado na superfície da água na estação de Ferragudo (Portimão).



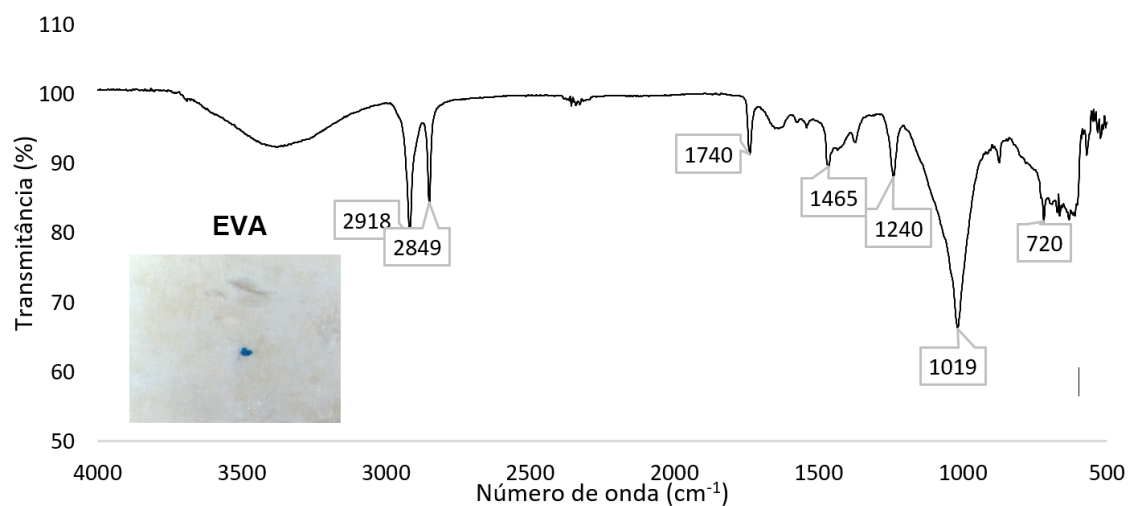
**Figura 4.23** - Espectro de referência do PP.



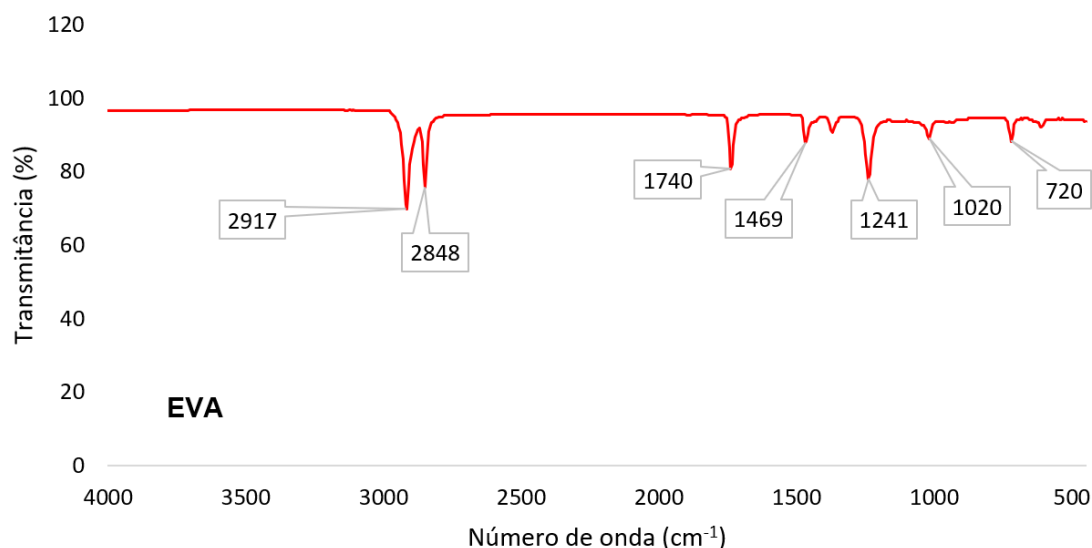
**Figura 4.24** - Espectro resultante da análise de um fragmento preto identificado na superfície da água da estação de Facho (Portimão).



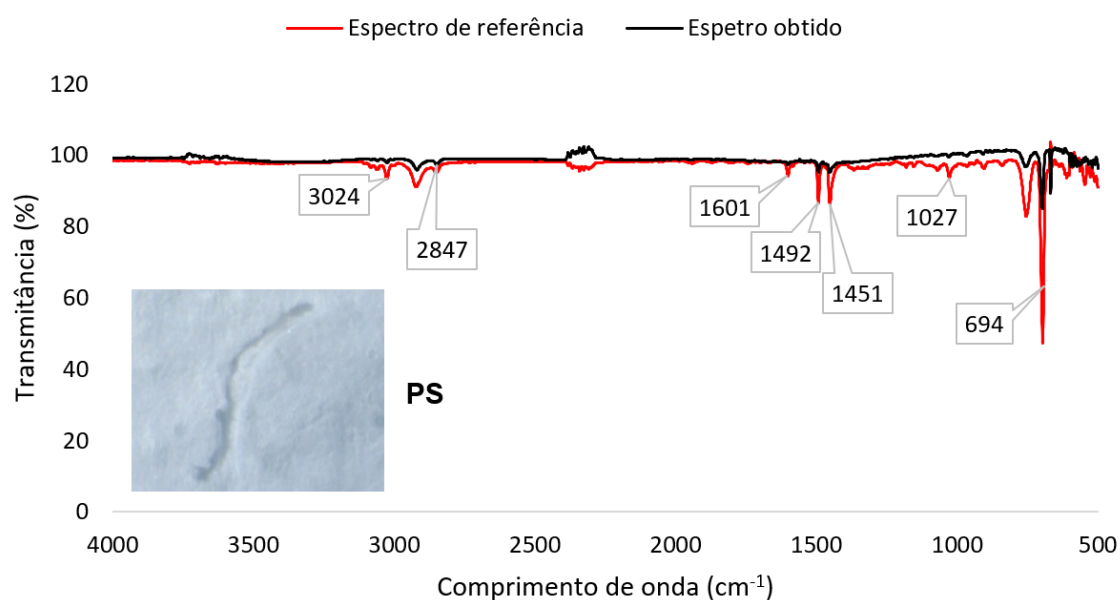
**Figura 4.25** - Espectro de referência do LDPE.



**Figura 4.26** - Espectro resultante da análise de um filme azul identificado na coluna de água da estação de Praia de Beliche (Sagres).

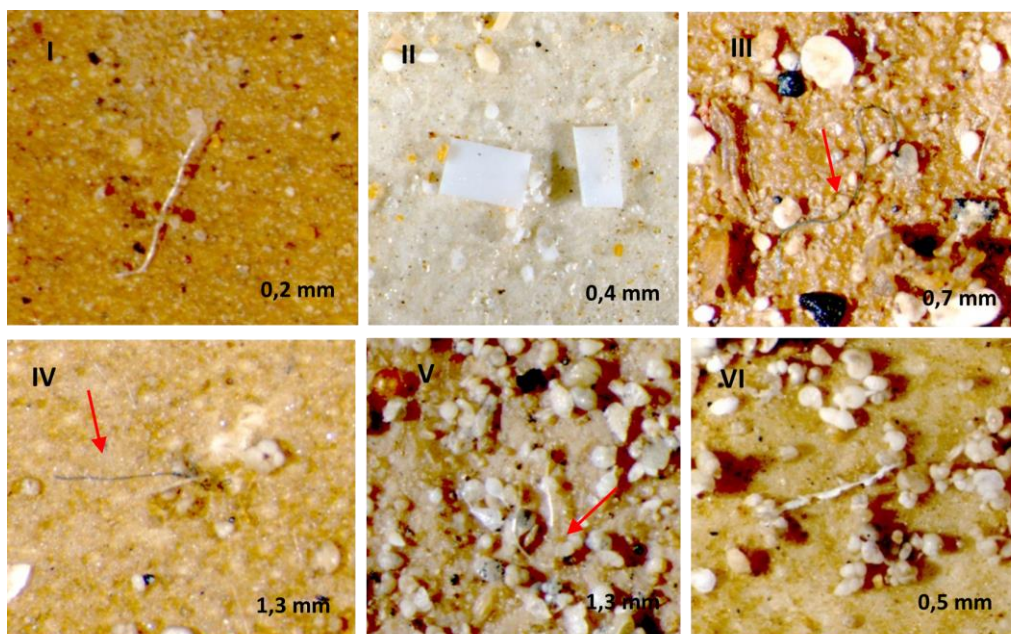


**Figura 4.27** - Espectro de referência do EVA.



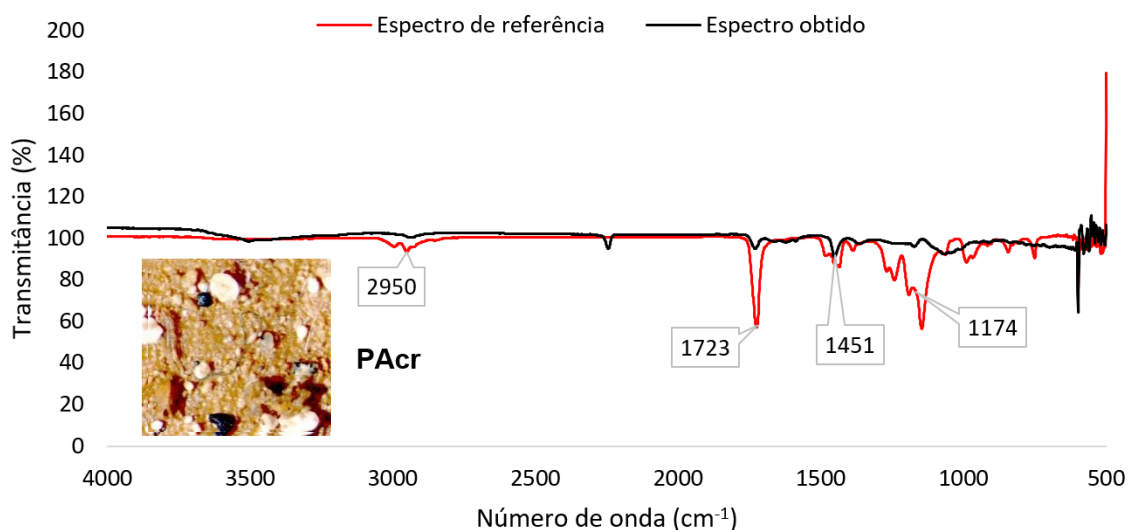
**Figura 4.28** - Espectro resultante da análise de uma fibra branca identificado na superfície da água na estação de Fortaleza de Beliche (Sagres).

Como referido anteriormente, nos sedimentos os microplásticos identificados foram classificados em dois tipos: fibras e fragmentos, apresentado na **Figura 4.30** algumas imagens captadas aos microplásticos mais representativos.

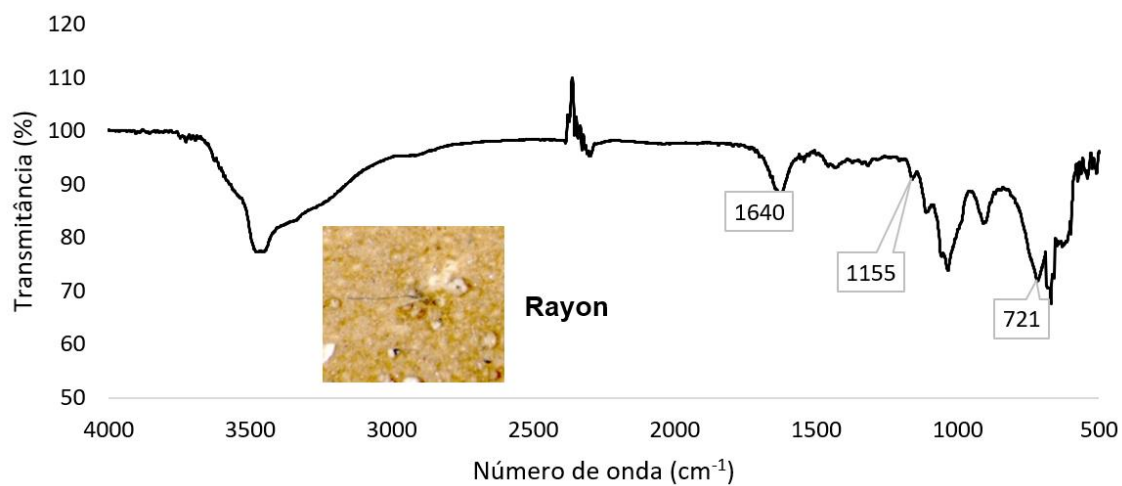


**Figura 4.29** - Fotografias de alguns microplásticos identificados nas amostras de sedimentos. I) Fibra branca (PET); II) Fragmentos brancos (PP); III) Fibra verde (PAcr); IV) Fibra azul (Rayon); V) Fibra transparente (PA); VI) Fibra branca (PS).

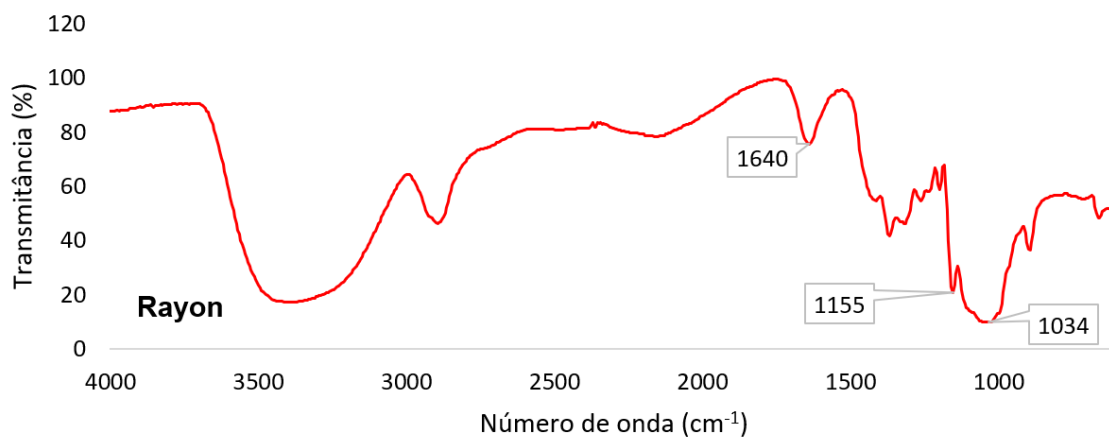
De modo a evitar repetições de espectros dos mesmos polímeros, são apresentados apenas os que diferem dos anteriormente apresentados (**Figuras 4.30, 4.31 e 4.33**). Pela mesma razão anteriormente referida não foi possível a sobreposição dos espectros obtidos com os de referência (**Figuras 4.32 e 4.34**).



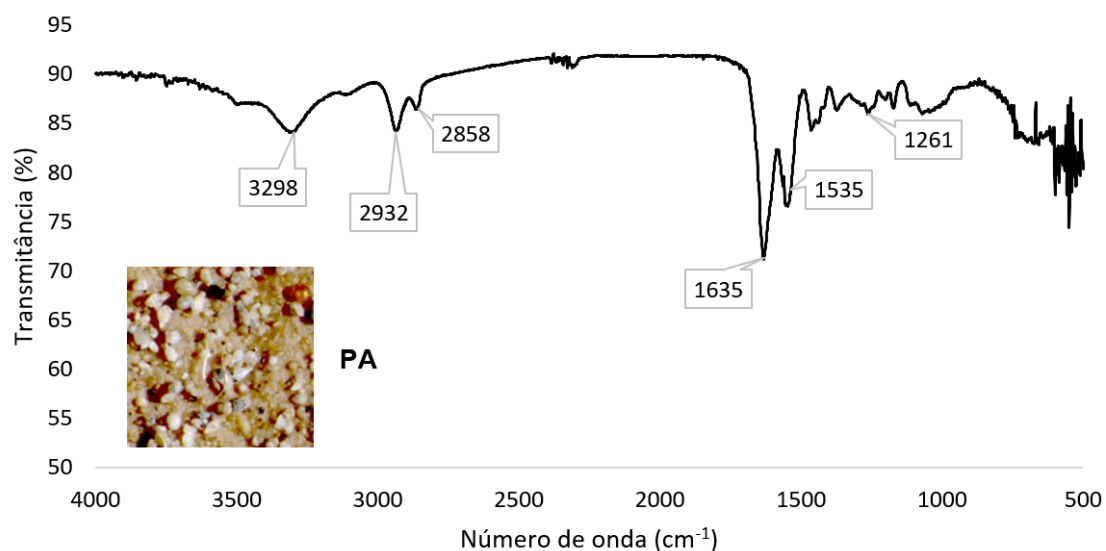
**Figura 4.30** - Espectro resultante da análise de uma fibra verde identificada na estação P1 (Portimão).



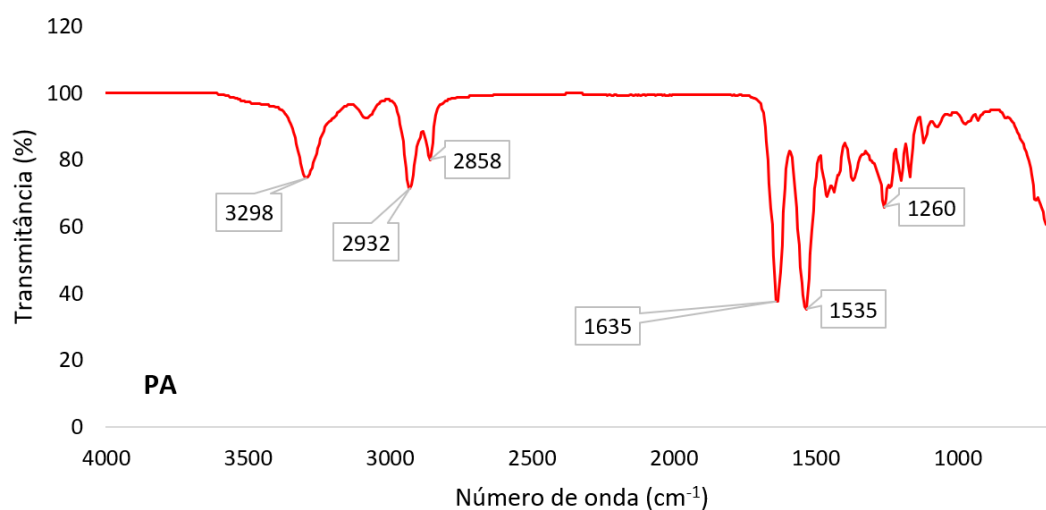
**Figura 4.31** - Espectro resultante da análise de uma fibra azul identificada na estação E88 (Portimão).



**Figura 4.32** - Espectro de referência do Rayon.



**Figura 4.33** - Espectro resultante da análise de uma fibra transparente identificado na estação S5 (Sagres).



**Figura 4.34** - Espectro de referência do Nylon 6 (Poliamida).



## 5. Discussão

### 5.1. Microplásticos em águas

Foram encontrados microplásticos em todas as amostras de plâncton estudadas, quer nos arrastos horizontais, quer nos verticais. Através da análise estatística efetuada verificou-se que não existem diferenças significativas entre as concentrações de microplásticos, por tipo, cor, tamanho e polímero entre as estações de amostragem e as regiões de estudo, o que poderá estar relacionado com a pequena dimensão da amostra.

Verificou-se que maiores concentrações de microplásticos na coluna de água, por consequência da malha de colheita utilizada que foi de 55  $\mu\text{m}$  permitindo recolher maiores quantidades de microplásticos devido aos seus tamanhos reduzidos, quando comparada com a malha de 500  $\mu\text{m}$  utilizada no arrasto de superfície. Nos arrastos horizontais a rede percorreu uma distância maior (461 m) em comparação com os arrastos verticais (30 m) durante 5 minutos a uma velocidade de 3 nós. Um outro pormenor que influenciou os resultados, foi o cálculo do volume de amostragem, em que nos arrastos horizontais estes foram determinados a partir do fluxómetro instalado na boca da rede e nos arrastos verticais através da área da boca da rede e a profundidade de recolha que foi idêntica em todas as estações.

Os resultados confirmaram a presença de microplásticos em amostras de plâncton na superfície e coluna de água na costa algarvia, apresentando em média uma concentração de  $0,08 \pm 0,09 \text{ MP.m}^{-3}$  nos arrastos horizontais e  $7,36 \pm 7,96 \text{ MP.m}^{-3}$  nos arrastos verticais. Resultados menores foram obtidos por Frias et al. (2014) na superfície da água, durante a identificação de microplásticos em amostras de zooplâncton, em que foi registada uma concentração média de  $0,014 \pm 0,012 \text{ MP.m}^{-3}$  nessa região no ano de 2006.

Elevadas concentrações de microplásticos na coluna de água, poderão estar relacionadas com a malha utilizada e a proximidade da estação de Lagos com a ribeira de Bensafirim e da estação de Facho com o rio Arade, pois segundo Mehdina et al. (2020), os rios contribuem significativamente para a quantidade de microplásticos que atingem os oceanos.

Como era de esperar a ocorrência de microplásticos à superfície descreveu uma evolução crescente da região de Sagres com  $(0,05 \pm 0,04) \text{ MP.m}^{-3}$  (média  $\pm$  desvio padrão) para a região de Portimão com  $(0,45 \pm 0,63) \text{ MP.m}^{-3}$ , apresentando Lagos uma concentração média de  $(0,07 \pm 0,06) \text{ MP.m}^{-3}$ . Isto pode ser explicado pelo aumento da densidade populacional de Sagres (35 254 habitantes) para Portimão (55 450 habitantes) (PORDATA, s.d), pois segundo Free et al. (2014) a proximidade com os centros urbanos tem sido considerada um dos principais contributos para a poluição por microplásticos. Além disso, a influência da ribeira de Bensafirim e do rio Arade, localizados em Lagos e Portimão respetivamente, poderão ter contribuído para as maiores concentrações de microplásticos nessas duas regiões.

Na coluna de água a ocorrência não foi a mesma. Portimão destacou-se novamente com maiores concentrações ( $12,56 \text{ MP.m}^{-3}$ , máximo =  $21,73 \text{ MP.m}^{-3}$  e mínimo =  $3,40 \text{ MP.m}^{-3}$ ), seguido da região de

Sagres ( $5,77 \text{ MP.m}^{-3}$ , máximo =  $10,86 \text{ MP.m}^{-3}$  e mínimo =  $0,68 \text{ MP.m}^{-3}$ ) e Lagos ( $3,73 \text{ MP.m}^{-3}$  máximo =  $6,11 \text{ MP.m}^{-3}$  e mínimo =  $1,36 \text{ MP.m}^{-3}$ ). A maior ocorrência de microplásticos na coluna de água em Sagres em relação a Lagos, poderá estar relacionada com eventos de vento que podem aumentar a mistura e a redistribuição vertical das partículas de plástico na coluna de água (Collignon et al., 2012) ou ainda devido a bioincrustação, que altera a densidade das partículas, podendo resultar no seu afundamento (Auta et al., 2017).

Maiores concentrações de microplásticos, foram obtidas nas estações de Facho, Praia de Beliche, Luz e Ferragudo (ordem decrescente de abundância), por influência dos arrastos verticais. Facho destacou-se perante as restantes estações com uma maior concentração de microplásticos, podendo este acontecimento ser explicado pela sua proximidade com a foz do rio Arade pois, como referido anteriormente estes contribuem de forma significativa para a quantidade de microplásticos que atingem os oceanos (Mehdinia et al., 2020), ou ainda pela sua proximidade à região de Portimão, cuja densidade populacional é relativamente alta (Browne et al., 2011).

Todavia, na estação mais próxima (Ferragudo) através do arrasto vertical, foram identificadas menores concentrações de microplásticos, o que poderá estar relacionado com o hidrodinamismo, que pode influenciar a dispersão de microplásticos implicando uma distribuição desproporcional entre regiões (Cózar et al., 2014; Hidalgo-Ruz et al., 2012).

Assim como nos arrastos verticais, através dos arrastos horizontais, verificou-se uma maior concentração de microplásticos na estação de Facho. Um pormenor importante constatado foi o reduzido volume filtrado numa das amostras recolhidas nessa estação ( $0,73 \text{ m}^3$ ) à superfície, devido à colmatação da rede, influenciando a representatividade da amostra e implicando uma concentração maior.

A seguir a Facho, a Praia de Beliche (Sagres) foi a que apresentou uma maior abundância de microplásticos na coluna de água, onde foram registados um total de dezasseis microplásticos, contudo na estação mais próxima (Fortaleza de Beliche), a sua ocorrência foi muito fraca. Porém, à superfície maiores concentrações ocorreram na Fortaleza de Beliche, não se verificando uma relação direta entre a quantidade de microplásticos na superfície e coluna de água entre as estações.

Relativamente às tipologias, à superfície predominaram as fibras (93% do total de microplásticos identificados nos arrastos horizontais), relativamente aos fragmentos (7%) em todas as estações de amostragem. Beer et al. (2018), permitiram a identificação das mesmas tipologias em iguais percentagens no mar Báltico, em que as amostras foram recolhidas de forma oblíqua. Sabe-se que a fonte provável dessas fibras são as descargas de águas residuais, resultantes da lavagem de roupas e outros têxteis sintéticos (Browne et al., 2011). Todavia, outros estudos revelaram maiores concentrações de fragmentos em águas superficiais (Cózar et al., 2014). Neste estudo a sua presença foi detetada apenas nas estações de Ferragudo, Facho e Lagos. A sua ocorrência nas duas primeiras estações poderá estar relacionada com proximidade com a foz do rio Arade, pois como referido anteriormente, este pode ter um elevado contributo na quantidade e tipo de microplásticos na região. O mesmo aconteceu na estação de Lagos, localizada nas proximidades da ribeira de Bensafrim, além de estar próxima de uma região (Lagos) com uma densidade populacional relativamente elevada.

Desta forma, verificou-se que as fibras ocorreram à superfície da água em todas as regiões de estudo e os fragmentos apenas nas regiões de Lagos e Portimão. Estas tipologias poderão ser o resultado da fragmentação ou abrasão de plásticos maiores transportados por correntes ou ainda derivados de atividades de pesca, bem como a entrada de efluentes de estações de tratamento de águas (Cincinelli et al., 2017).

Nas amostras da coluna de água, foi possível a identificação de fibras, fragmentos e filmes, embora apenas em algumas estações de amostragem. Assim como à superfície, as fibras predominaram (65% do total de microplásticos identificados), perante os filmes (20%) e os fragmentos (15%). Uma investigação realizada por Lefebvre et al. (2019) no mar Mediterrâneo, identificou apenas fibras na coluna de água. Neste estudo, em todas as estações de amostragem, foram identificadas fibras, enquanto que, os filmes e os fragmentos ocorreram em apenas algumas estações. Os filmes, foram encontrados nas estações Praia de Beliche, Facho e Luz e os fragmentos apenas em Facho. A presença de filmes nessas estações, poderá estar associada as atividades turísticas na região, devido à utilização de plásticos de uso único, que através da má gestão degradam-se e atingem o ambiente marinho.

Deste modo, na coluna de água em todas as regiões de estudo foram identificados fibras e filmes. Em Portimão foram ainda detetados fragmentos, sendo então a única região com a ocorrência das três tipologias. Tal particularidade poderá ser consequência da sua proximidade com a foz do rio Arade e ainda por apresentar uma maior densidade populacional em relação a Lagos e Sagres. A análise estatística, não revelou diferenças significativas entre a quantidade de microplásticos na superfície e coluna de água.

Várias cores de microplásticos, foram identificadas nas várias estações de amostragem. À superfície notou-se uma predominância de microplásticos azuis (45% do total de microplásticos identificados por arrasto horizontal), identificado em fibras e fragmentos, seguido dos incolores (43%) em fibras e dos pretos (4%) em fragmentos. Outros estudos em águas superficiais em todo o mundo, mostraram a predominância de microplásticos pretos (Pojar et al., 2020), brancos (Wang et al., 2020; Zayen et al., 2020), pretos e azuis (Jones-Williams et al., 2020), entre outros.

Na coluna de água foram identificadas várias cores, destacando-se assim como na superfície, microplásticos azuis (40%), incolores (35%) e pretos (17%), observadas em fibras e filmes, fibras e fragmentos, respetivamente. Um estudo recente realizado na costa algarvia permitiu analisar as águas superficiais, onde as cores azul e preto foram as dominantes, no entanto, com metodologias distintas (Lechthaler et al., 2020).

Em Sagres, à superfície da água verificou-se uma predominância de microplásticos incolores relativamente aos azuis, enquanto que, em Lagos e Portimão ocorreu o contrário. Na coluna de água, microplásticos azuis predominaram em Sagres e Lagos, e os incolores em Portimão.

A ocorrência das mesmas cores de microplásticos na superfície e coluna de água, poderá estar relacionada com o seu transporte vertical, devido aos ventos que influenciam o hidrodinamismo (Collignon et al., 2012), bem como o aumento de densidade provocado pela bioincrustação (Auta et al., 2017), da mesma forma que Egger et al (2020) concluíram que a presença de detritos plásticos na

coluna de água é o resultado do transporte vertical de detritos plásticos incluindo microplásticos, que flutuam nessas águas.

Assim, os resultados obtidos neste trabalho permitem reforçar outros estudos (Browne et al., 2008; Cole et al., 2013), relativamente ao impacto dos microplásticos no zooplâncton, visto que, segundo Shen et al. (2020) a sua presença em grandes quantidades na superfície do oceano pode intervir no processo de fotossíntese e crescimento do fitoplâncton (principal produtor desses meios), pois pode afetar a transmissão de luz, reduzindo a produtividade primária marinha e perturbando a captura do carbono. Os microplásticos são frequentemente confundidos com alimentos pelo zooplâncton, levando a sua ingestão. A saciedade provocada pela ingestão de microplásticos por esses microrganismos diminui a capacidade de consumo e por consequência consomem menos carbono devido à reduzida ingestão de fitoplâncton.

Relativamente aos tamanhos, tanto na superfície como na coluna de água os microplásticos foram identificados em maiores concentrações nas classes de comprimento [0,10 - 0,50] e [0,50 – 1,00] mm. A partir da análise estatística, não se verificou diferenças significativas entre as classes de tamanho dos microplásticos na superfície e coluna de água das regiões de estudo. Na superfície o menor tamanho registado foi de 0,09 mm e na coluna de água de 0,07 mm. Embora se tenha utilizado malhas de 500 e 55  $\mu\text{m}$ , tamanhos menores são contabilizados, pois o plâncton em quantidades dentro da rede pode reter partículas menores que o tamanho da malha. É importante realçar que os microplásticos podem fragmentar-se durante o armazenamento, transporte e em todas as etapas de processamento das amostras, levando a contabilização de microplásticos com tamanhos menores.

## 5.2. Microplásticos em sedimentos

O presente estudo, comprovou a presença de microplásticos em sedimentos superficiais marinhos da costa algarvia, em todas as regiões de estudo, não se verificando diferenças significativas.

Portimão destacou-se perante as restantes regiões com maiores concentrações de microplásticos ( $95,56 \pm 71,88 \text{ MP.kg}^{-1}$ ). Tal situação poderá ser explicada pela proximidade das estações com foz do rio Arade, visto que estudos comprovam que maiores concentrações de microplásticos ocorrem em relação com a foz dos rios (Mehdinia et al., 2020), considerando aqueles que fluem pelos centros urbanos, a principal fonte terrestre de microplásticos para os oceanos (Eerkes-Medrano et al., 2015). A elevada densidade populacional em relação às outras regiões (Sagres e Lagos), as atividades de pesca, turismo e indústrias também poderão estar relacionadas com a concentração elevada de microplásticos nessa região.

Assim sendo, com o presente estudo verificou-se que os microplásticos estiveram presentes nos sedimentos superficiais marinhos na costa algarvia, com uma abundância média total de ( $62,96 \pm 61,75$ )  $\text{MP.kg}^{-1}$  de sedimento seco. Outros estudos realizados nessa região (Frias et al., 2016; Lechthaler et al., 2020) também confirmaram a sua presença nos sedimentos marinhos, no entanto, não é

estabelecida uma comparação devido a várias diferenças metodológicas. Outros estudos em todo o mundo, também reportaram microplásticos em sedimentos marinhos (Abidli et al., 2018; Baysal et al., 2020; Matsuguma et al., 2017; Wang et al., 2020).

A seguir a Portimão, Sagres destacou-se com uma maior concentração de microplásticos, no entanto, é a que apresenta uma menor densidade populacional. Isto pode realçar o hidrodinamismo, pois as correntes oceânicas permitem a dispersão dos plásticos e consequentemente microplásticos, podendo estes atingir regiões com baixa carga populacional, distantes de fontes de poluição ou até mesmo ilhas desertas (Cózar et al., 2014; Hidalgo-Ruz et al., 2012). Todavia, estudos anteriores revelaram que os turistas, também podem contribuir com grandes quantidades de microplásticos para os ambientes costeiros marinhos (Auta et al., 2017) e estando a região do Algarve em constante pressão antropogénica (transporte marítimo, atividades turísticas, pesca, etc), existe uma elevada probabilidade da acumulação de microplásticos nessa zona.

A distribuição espacial dos microplásticos nas diferentes estações de amostragem, mostrou ser desigual e irregular, pois segundo Qiu et al (2016), as concentrações de microplásticos, dependem muito do local de amostragem, das profundidades e da distância ao centro de atividade humana. Portimão foi a única região, onde todas as estações de amostragem apresentaram microplásticos. Um pormenor constatado foi a sua predominância nas duas estações mais próximas da costa (P1 e P6), no entanto, tal não se verificou nas estações seguintes (P2 e P5), apresentando as mais afastadas (P3 e P4) uma maior ocorrência de microplásticos do que essas, podendo este pormenor também estar relacionado com o hidrodinamismo. Hurley et al (2018), defendem ainda que ambientes de baixa dinâmica, são propícios à sedimentação de materiais aquáticos suspensos, incluído os microplásticos.

Nas regiões de Sagres e Lagos, nem todas as estações apresentaram microplásticos (S3, L3 e L5), não se verificando uma relação direta entre a abundância e a localização destas. Segundo Graca et al (2017), as concentrações de microplásticos tendem a diminuir da costa para o alto mar, pois é onde a pressão antropogénica é mais fraca, no entanto, tal não pôde ser comprovado com o presente estudo. Segundo o teste paramétrico ANOVA não existem diferenças significativas entre a abundância de microplásticos relativamente a proximidade das estações à costa.

Em relação às diferentes profundidades de recolha das amostras, não se verificou uma relação direta com a abundância de microplásticos, em cada estação de amostragem. As concentrações variaram com as profundidades de recolha nas diferentes estações, no entanto, não apresentaram diferenças significativas. Em Sagres uma maior abundância de microplásticos ocorreu a uma profundidade de 102 m, em Lagos a 37 m e Portimão a 33,5 m. Uma possível explicação para este acontecimento, diz respeito as correntes de fundo, que influenciam a distribuição dos microplásticos no fundo do mar, mas que poderão ter mais incidência em determinadas zonas do que outras, como explicado por Kane et al. (2020).

É importante realçar que algumas partículas com destino à análise FTIR foram perdidas durante o seu isolamento, por apresentarem tamanhos muito reduzidos e por ser um processo difícil, o que poderá ter afetado os resultados. Uma outra particularidade relacionada com esta análise, trata-se de nem

todas as partículas suspeitas serem analisadas, por ser um processo moroso e o tempo disponível reduzido, pelo que a concentração de microplásticos pode ser estimada.

Durante a análise das amostras de sedimentos foram encontradas fibras (99% do total de microplásticos identificados por kg de sedimento seco) e fragmentos (1%). As fibras foram a forma mais comum de microplásticos, tendo sido identificadas em todas as estações de amostragem, exceto na estação S3 em Sagres e L3 e L5 em Lagos. Nas regiões de Lagos e Portimão esta foi a única tipologia identificada em concentrações médias de  $(41,11 \pm 63,44)$  fibras.kg<sup>-1</sup> e  $(95,56 \pm 71,88)$  fibras.kg<sup>-1</sup> de sedimento seco, respetivamente. Em Sagres, dois fragmentos estiveram presentes na estação S4 (localizada próximo da costa), correspondendo a uma concentração média de  $(2,22 \pm 5,44)$  fragmentos.kg<sup>-1</sup> de sedimento seco e  $(50,00 \pm 48,51)$  fibras.kg<sup>-1</sup> de sedimento seco. As mesmas formas de microplásticos identificadas neste estudo, foram reportadas por Kane et al. (2020) no Mediterrâneo, no entanto, em profundidades e com concentrações mais elevadas, por Kanhai et al (2019), Akhbarizadeh et al (2017) e ainda por Frias et al (2016), embora com algumas diferenças metodológicas. Num estudo realizado na costa algarvia por Lechthaler et al (2020), as fibras foram a única forma de microplásticos detetados nos sedimentos à profundidades entre 77 e 625 m.

Tais resultados, não permitem confirmar de todo a onipresença das fibras nos sedimentos marinhos (Claessens et al., 2011; Frias et al., 2016; Graca et al., 2017), pois em três das estações não foram identificados microplásticos. No entanto, permitiu mostrar que os sedimentos do fundo do mar são um sumidouro de microplásticos, assim como constatado por Woodall et al. (2014) e Kanhai et al. (2019). É provável que as atividades turísticas, pesqueiras e entrada de efluentes das ETAR por via dos rios locais sejam as principais fontes de fibras nos sedimentos estudados.

Os microplásticos, foram identificados com várias cores, variando de local para local, não se verificando diferenças significativas. Em Sagres e em Lagos verificou-se uma predominância de microplásticos incolores e azuis, enquanto que, em Portimão estiveram em maiores concentrações fibras incolores e vermelhas. De entre as três regiões, Portimão foi a que apresentou uma maior variabilidade de cores. Desta forma, pode-se dizer que do total de microplásticos identificados as fibras incolores e azuis foram as que predominaram nos sedimentos marinhos da Costa algarvia, em abundâncias de 46 e 21%, respetivamente, seguido das pretas (11%) e vermelhas (11%). Resultados semelhantes foram obtidos por Kanhai et al. (2019), em que a maioria dos polímeros sintéticos identificados foram incolores, apesar de seguir uma metodologia um pouco diferente.

Embora a cor dos microplásticos possa ser degradada ou alterada no ambiente devido a processos de branqueamento e erosão (Stolte et al., 2015), Akhbarizadeh et al. (2017) demonstraram que a elevada variabilidade de cores é indicativa da existência de várias fontes de microplásticos.

Em Portimão, foram identificadas várias fibras coloridas, como verde, azul, vermelho, castanho, laranja, preto e branco. Esta variabilidade de cores, pode ser indicativo da existência de fontes complexas, pois segundo Wang et al (2017), microplásticos geralmente são originados pela deposição de produtos plásticos coloridos. A proximidade das estações de amostragem com o rio Arade, poderá ser

a principal responsável pela elevada variedade de cores de microplásticos nessa região, bem como as fontes anteriormente referidas.

Relativamente aos tamanhos, a maioria dos microplásticos identificados pertenceram as classes de tamanhos [0,10 - 0,50] e [0,50 - 1,00] mm, assim como os identificados na superfície e coluna de água.

Nas proximidades da região de Sagres, um pormenor interessante verificado, foi uma tendência de diminuição da concentração de microplásticos, com a profundidade dos sedimentos. Este foi também verificado num estudo realizado por Zheng et al (2020). Todavia, tal situação não se verificou nas restantes estações de amostragem, nas regiões de Lagos e Portimão, o que poderá estar relacionado com as correntes de fundo que implicam uma distribuição desproporcional dos microplásticos no fundo do mar.

A partir do teste de Kruskal-Wallis não se verificou diferenças significativas entre as concentrações de microplásticos e os tipos de sedimentos. Todavia, notou-se uma tendência de maiores ocorrências nos sedimentos muito finos.

### 5.3. Polímeros de plástico em águas e sedimentos

A partir da análise FTIR, foram identificados vários polímeros na superfície, coluna de água e nos sedimentos. Segundo a análise estatística feita, não existem diferenças significativas entre as quantidades de polímeros entre as várias estações de amostragem, quer na superfície, coluna de água e sedimentos das regiões de estudo.

Verificou-se que na superfície da água foram identificados uma maior variabilidade de polímeros em comparação com a coluna de água e os sedimentos. Tanto na superfície como na coluna de água, verificou-se uma maior ocorrência de PET, seguido de PP. Nos sedimentos destacou-se novamente o PET como o mais abundante, seguido do PAcr.

O PET é frequentemente encontrado em garrafas de água, refrigerante, entre outros (Wang et al., 2016; Plastics Europe, 2019), trata-se de um polímero cuja densidade é mais elevada que a água do mar, sendo detetado na maioria das vezes na coluna de água (Hidalgo-Ruz et al., 2012; Morét-Ferguson et al., 2010) ou no sedimento (Andrady, 2011). No presente estudo, o PET (41%) foi identificado nas águas superficiais da costa algarvia, em forma de fibras, assim como na coluna de água (33%) e nos sedimentos (38%). A sua presença poderá estar associada as descargas de águas residuais domésticas, resultante da lavagem de roupas, através de escoamentos superficiais ou ainda transportados diretamente pelo ar, visto que, são comumente utilizadas em roupas sintéticas e são características de áreas densamente povoadas (Wang et al., 2019). Resultados semelhantes foram obtidos na coluna de água no mar Mediterrâneo, num estudo elaborado por Lefebvre et al (2019).

Tanto na superfície como na coluna de água, o PP foi identificado em quantidades elevadas (33% à superfície e 26% na coluna de água) verificando-se quantidades menores nos sedimentos (10%). O

PP, um dos polímeros mais produzidos em todo o mundo (Plastics Europe, 2019) é usualmente encontrado em tampas de garrafas, recipientes para alimentos, entre outros (Wang et al., 2016) com uma densidade menor que a água do mar, apresentando assim uma flutuabilidade positiva e por esta razão é mais frequente a sua ocorrência na microcamada da superfície da água do mar (Andrady, 2011). No entanto, segundo Cincinelli et al (2017), estes podem ainda estar submersos nos primeiros 10 m de profundidade. Através da bioincrustação e condições hidrodinâmicas a densidade do plástico é afetada, podendo atingir o sedimento (Auta et al., 2017; Lucia et al., 2014). É importante salientar que o tipo de polímero, não permite fazer afirmações claras sobre a origem das partículas.

Na superfície e coluna de água o PP foi identificado em fibras e fragmentos, que está de acordo com o estudo realizado por Frias et al. (2014) através do qual evidencia a ocorrência deste polímero nas águas superficiais da costa portuguesa. Outros estudos realizados em águas superficiais, também relataram a sua predominância (Pojar et al., 2020; Wang et al., 2020; Zayen et al., 2020). A sua presença nos sedimentos marinhos é influenciada pelo crescimento microbiano, o que altera as propriedades das partículas levando ao seu afundamento (Waldschläger e Schüttrumpf, 2019) ou ainda pode ser transportado para o fundo do mar através de pellets fecais, resultante da sua ingestão pelos organismos planctónicos (Cole et al., 2016). Polímeros de PP foram também identificados nos sedimentos marinhos da costa algarvia, por Frias et al. (2016). As fibras de PP, são utilizadas em tapetes e cordas e os fragmentos podem originar a partir da fragmentação de plásticos duros, atingindo o ambiente marinho através de fontes terrestres ou mesmo marinhas (Claessens et al., 2011).

Nos sedimentos, o segundo polímero mais encontrado foi o PAcr (21%), um polímero comumente utilizado em fraldas descartáveis e absorventes higiénicos (Buchholz, 1996). O mesmo foi também identificado na superfície da água em quantidades reduzidas, em forma de fibras. Um meio possível de atingirem o ambiente marinho poderá estar associado a má gestão dos resíduos em terra, que por ação dos fenómenos físicos se degradam e através das escorrências atingem o ambiente marinho. Além disso, este polímero foi frequentemente detetado na poeira de estradas japonesas, uma vez que também pode ser utilizado nas tintas para marcações rodoviárias (Yukioka et al., 2020). PAcr foram também identificados em amostras de sedimentos por Matsuguma et al (2017), pois segundo o estudo a deteção de microplásticos compostos por este polímero é razoável, considerando que a sua densidade é 1,17 – 1,45 vezes maior que a água do mar.

Embora o Rayon não seja considerado um plástico, é abordado neste estudo, pois trata-se de um material semissintético feito pelo homem e frequentemente relatado como presente no ambiente marinho (Frias et al., 2016), podendo ser utilizado em roupas e em filtros de cigarro (Woodall et al., 2014). Estes foram identificados nas águas superficiais (15%) e ainda nos sedimentos (9%), em forma de fibras. Acredita-se que estes podem atingir o ambiente marinho por meio dos esgotos, inclusive da lavagem de roupas, pois segundo Browne et al (2011), uma única peça de roupa pode originar mais de 1900 fibras por lavagem, o que leva a considerar que a maior parte dos microplásticos presentes no ambiente marinho, provêm das águas residuais domésticas. Este por apresentar uma densidade maior que a da água do mar (Peng et al., 2017) tende a afundar, atingindo os sedimentos.



Nos sedimentos foram identificadas fibras de PA, um dos plásticos comumente utilizados em aplicações domésticas e industriais, de roupas e equipamentos de pesca (Chen, 2015). A sua presença no ambiente marinho poderá estar associada a ocorrência de atividades de pesca ou ainda resultante da lavagem de roupas provenientes das águas residuais domésticas.

Outros polímeros identificados em menores quantidades através dos arrastos horizontais, foram fragmentos de PE (4%), um polímero muito frequente em águas superficiais (Frias et al., 2014; Wang et al., 2020), de baixa densidade e que provavelmente resulta da fragmentação de resíduos plásticos maiores (Weinstein et al., 2016), frequentemente utilizado na fabricação das embalagens. Estes foram identificados em Lagos e Portimão. Nesta última região, devido a colmação da rede, o volume de amostra filtrado foi muito reduzido, o que implicou concentrações maiores.

Em quantidades reduzidas foram identificados os polímeros de PES, PS e LDPE na superfície da água. O PS foi também identificado na coluna de água na forma de filmes e nos sedimentos em fibras. O PES é material utilizado em roupas e comumente reportado em águas próximas de áreas densamente povoadas (Su et al., 2016). Desta forma, o meio mais provável para chegar ao ambiente marinho é através das águas residuais domésticas. Trata-se de um polímero de densidade elevada tendendo a se acumular em camadas inferiores, no entanto, outros estudos em águas superficiais reportam a sua ocorrência (Pojar et al., 2020). O PS, assim como o PET e o PVC, por serem mais densos do que a água se depositam no sedimento. Frequentemente utilizado em copos de iogurte, pratos e copos descartáveis, a sua presença no ambiente marinho, poderá estar associada a atividades recreativas (má gestão dos resíduos) através do qual, os plásticos de uso único são muito recorridos. Este polímero foi também detetado nas águas superficiais do Mar Negro Ocidental (Pojar et al., 2020) e na coluna de água no mar Báltico (Uurasjärvi et al., 2021).

Na superfície da água foi ainda identificado o LDPE (1%), um tipo de plástico muito comum nas praias portuguesas (Frias et al., 2014), frequentemente utilizado em sacos e embalagens de plástico (Wang et al., 2016). A sua frequência nas águas costeiras poderá estar relacionada com a má gestão dos resíduos em terra ou mesmo no mar no âmbito das atividades marítimas.

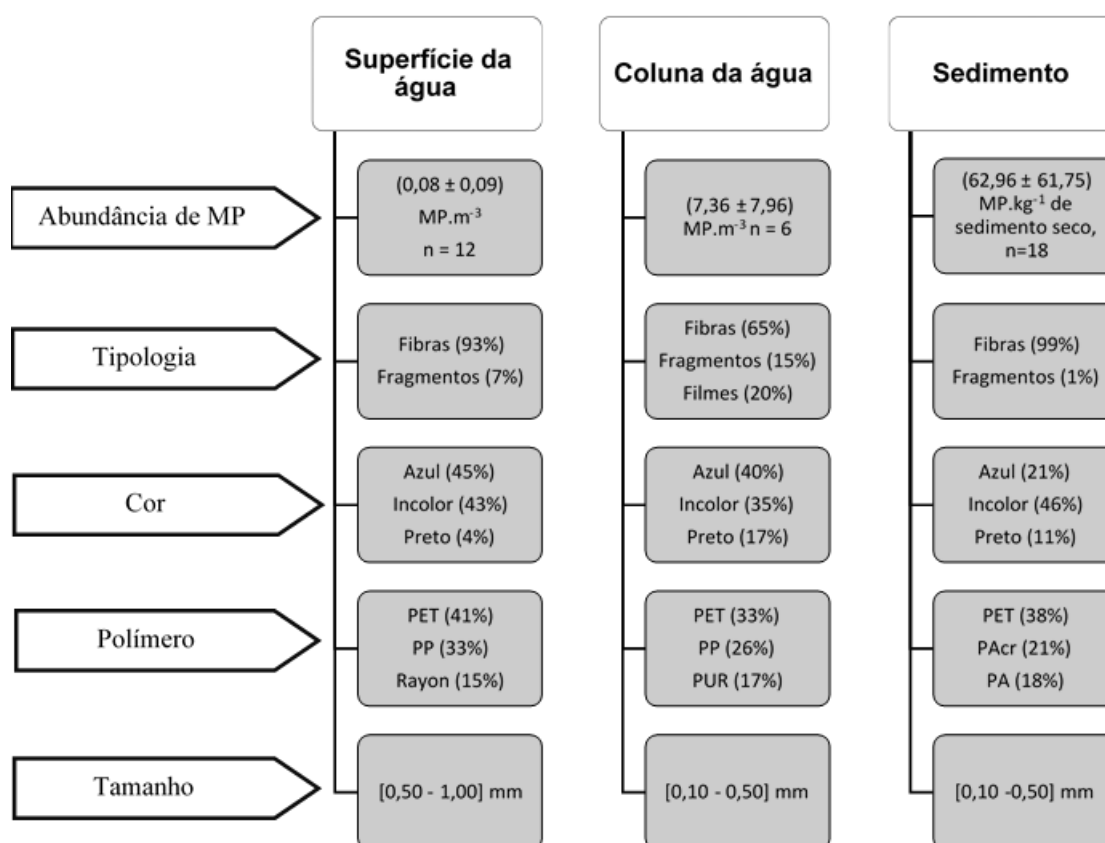
Fibras e fragmentos de PUR foram identificados na coluna de água. Este polímero é muito utilizado em esponjas de loiça (Plastics Europe, 2019) e em tintas, que são normalmente gerados em estaleiros navais e no mar, durante a reparação, manutenção e limpeza de embarcações (Ivar Do Sul et al., 2014), o que leva a considerar que a degradação das tintas dos navios pode contribuir para a introdução de diferentes tipos de polímeros nos oceanos (Frias et al., 2014). Um outro polímero encontrado foi o EVA (9%), reconhecido em filmes e a sua presença na coluna de água poderá estar relacionada com a bioincrustação ou transporte vertical favorecido pelo hidrodinamismo. Este polímero, oferece uma excelente elasticidade, resistência ao impacto, resistência à perfuração, resistência aos raios ultravioletas o que permite ser utilizado em várias aplicações, como filmes, espumas, células fotovoltaicas, fios, cabos, entre outros (Baysal et al., 2020).

Na coluna de água, em menores quantidades foram identificadas fibras de Aramida (6%), fibras amplamente utilizadas por possuírem excelentes propriedades, como alta resistência mecânica, resistência ao calor, resistência ao corte e leveza, muito utilizados para produzir roupas de proteção, cordas de escalada, entre outros (Okajima et al., 2019).

Como referido, nem todas as amostras de sedimentos apresentaram microplásticos (L3 e L5). No entanto, na estação L5 foram identificados aditivos utilizados na produção de plásticos, (ftalato e acrilato identificados num filme e numa fibra, respetivamente). Os ftalatos são amplamente utilizados na fabricação de PVC, materiais de construção como tintas, adesivos, em produtos de cuidados pessoais, como desodorizantes, hidratantes, em dispositivos médicos, detergentes, embalagens, entre outros (Net et al., 2015). Devido a sua ampla aplicação segundo Net et al (2015), os ftalatos são onnipresentes em todos os compartimentos ambientais, razão pelo qual foi detetado nos sedimentos marinhos do presente estudo. O mesmo se aplica aos acrilatos, em que estes foram também identificados nos sedimentos do sul do Mar do Norte (Lorenz et al., 2019).

Uma comparação da concentração de microplásticos nas águas e nos sedimentos não é possível, pois são apresentados em unidades diferentes. Todavia algumas semelhanças constatadas, foram a predominância de fibras, a ocorrência das mesmas cores e ainda o PET (fibras) como polímero dominante em todos os compartimentos estudados.

Em forma de resumo e de modo a ter uma melhor visualização dos principais resultados obtidos tanto na superfície e coluna da água, como nos sedimentos, é apresentado o seguinte diagrama (**Figura 5.1**).



**Figura 5.1** - Diagrama das concentrações de microplásticos registadas à superfície, na coluna de água e no sedimento no conjunto de todas as amostras recolhidas (n, número de amostras).



## 6. Conclusão

Com o estudo confirma-se a presença de microplásticos nas águas e nos sedimentos da costa algarvia. Na superfície da água, a concentração média foi de  $0,08 \pm 0,09 \text{ MP.m}^{-3}$ , na coluna de água  $7,36 \pm 7,96 \text{ MP.m}^{-3}$  e nos sedimentos  $62,96 \pm 61,75 \text{ MP.kg}^{-1}$  de sedimento seco.

Maiores concentrações de microplásticos foram registadas na coluna de água, por consequência da malha de colheita utilizada que foi de 55  $\mu\text{m}$ , permitindo recolher maiores quantidades de microplásticos devido aos seus tamanhos reduzidos, quando comparada com a malha de 500  $\mu\text{m}$  utilizada no arrasto de superfície. Um outro pormenor importante trata-se do volume de amostragem, em que nos arrastos horizontais foram filtrados volumes maiores em comparação com os arrastos verticais. Para melhores comparações seria necessário a recolha do mesmo número de amostras pelos diferentes tipos de arrasto, visto que, em cada estação de amostragem foram recolhidas duas amostras à superfície e apenas uma na coluna de água.

Não é feita uma comparação entre as concentrações de microplásticos nas águas e nos sedimentos, pelo facto de se referirem a unidades diferentes. Embora existam protocolos indicados (Gago et al, 2018; Frias et al, 2018), nenhum foi ainda normalizado, tornando pouco viável a comparação dos resultados obtidos com outros estudos realizados por métodos diferentes.

Confirmou-se que os sedimentos do fundo do mar são um sumidouro para os microplásticos, embora não tenham sido identificados em três estações de amostragem. As fibras corresponderam a 99% dos microplásticos presentes nos sedimentos e os fragmentos 1%. À superfície da água foram identificadas as mesmas tipologias (93% fibras e 7% fragmentos) enquanto que, na coluna de água para além destes (65% fibras e 15% fragmentos) foram identificados os filmes (20%).

Os microplásticos incolores e de cor azul e preto foram registados nos três compartimentos estudados, embora em abundâncias diferentes. Na superfície e coluna de água, pelo facto de as amostras terem sido recolhidas nas mesmas estações, as predominâncias foram relativamente semelhantes, o que não aconteceu com os sedimentos. O mesmo se verificou em relação aos polímeros identificados, PET (fibras) e PP (fibras e fragmentos) predominaram na superfície e coluna de água, enquanto que nos sedimentos houve uma maior ocorrência de PET (fibras) e PAcr (fibras), estando o PET presente na superfície, coluna de água e nos sedimentos.

Relativamente aos tamanhos, a maioria dos microplásticos identificados na superfície, coluna de água e nos sedimentos, pertenceram as classes de comprimento [0,1 - 0,5] e [0,5 - 1,0] mm.

A natureza dos polímeros não permite tirar conclusões exatas sobre as fontes de microplásticos, no entanto, considera-se que na costa algarvia as principais fontes sejam, as descargas de águas residuais, que incorporam grandes quantidades de fibras resultante da lavagem de roupas, as atividades piscatórias, turismo e embarcações locais, o que leva a afirmar que a incidência de microplásticos nos ecossistemas marinhos está mais ligado as atividades humanas na região, do que a produção total de

plástico e a sua utilização. Acredita-se que o rio Arade, contribuiu de forma significativa para a quantidade de microplásticos identificados.

Durante o processo de isolamento das partículas suspeitas, existiram dificuldades na manipulação de partículas muito pequenas. A escolha do número de exemplares (um a quatro) fez-se de acordo com um agrupamento prévio dos microplásticos tendo em conta critérios visuais e desse modo extrapolou-se para o grupo (com erros certamente, mas dentro do que é possível em termos de custo-benefício). Sugere-se desta forma, sempre que possível a análise de todas as partículas suspeitas, bem como a análise de um maior número de amostras, de modo a ter mais confiança nos resultados.

Relativamente ao estudo das amostras de plâncton, um ponto importante a mencionar, está relacionado com as fases de digestão e separação por densidade. Para as amostras recolhidas por arrastos verticais, estas poderiam ser dispensadas pelo facto de a quantidade de material biológico ser muito reduzido. Por não apresentarem uma separação visível na etapa de separação por densidade, toda a mistura (NaCl + plâncton) deveria ser filtrado.

O presente estudo, além de apresentar um conjunto de informações sobre a abundância e distribuição dos microplásticos na costa algarvia, permite reforçar os impactos que estes têm sobre o zooplâncton e ainda a análise de zonas com maior aptidão para a prática da aquicultura, visto que os microplásticos dificultam o desenvolvimento e reprodução dos organismos aquáticos.

Até o momento por existirem poucos estudos sobre os microplásticos ao longo da costa portuguesa, este permite reforçar os existentes e ainda uma via para estudos futuros. Assim, sugere-se novos trabalhos de investigações de modo a enriquecer o conhecimento da poluição por microplásticos ao longo da costa portuguesa, nas águas e sedimentos e ainda investigações abrangendo os restantes compartimentos onde se inserem, como biota e interface atmosfera/oceano. Investigações sobre a biota associada aos microplásticos seria também uma sugestão para estudos futuros, assim como a influência dos microplásticos na economia local.



## 7. Referências Bibliográficas

- Abbasi, S., Keshavarzi, B., Moore, F., Turner, A., Kelly, F. J., Dominguez, A. O., & Jaafarzadeh, N. (2019). Distribution and potential health impacts of microplastics and microrubbers in air and street dusts from Asaluyeh County, Iran. *Environmental Pollution*, 244, 153–164. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.039>
- Abelsohn, A., Gibson, B. L., Sanborn, M. D., & Weir, E. (2002). Identifying and managing adverse environmental health effects: 5. Persistent organic pollutants. *Cmaj*, 166(12), 1549–1554.
- Abidli, S., Antunes, J. C., Ferreira, J. L., Lahbib, Y., Sobral, P., & Trigui El Menif, N. (2018). Microplastics in sediments from the littoral zone of the north Tunisian coast (Mediterranean Sea). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 205, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2018.03.006>
- Acosta-Coley, I., Duran-Izquierdo, M., Rodriguez-Cavallo, E., Mercado-Camargo, J., Mendez-Cuadro, D., & Olivero-Verbel, J. (2019). Quantification of microplastics along the Caribbean Coastline of Colombia: Pollution profile and biological effects on *Caenorhabditis elegans*. *Marine Pollution Bulletin*, 146(May), 574–583. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.06.084>
- Akhbarizadeh, R., Moore, F., Keshavarzi, B., & Moeinpour, A. (2017). Microplastics and potentially toxic elements in coastal sediments of Iran's main oil terminal (Khark Island). *Environmental Pollution*, 220, 720–731. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.10.038>
- Al-Thawadi, S. (2020). Microplastics and Nanoplastics in Aquatic Environments: Challenges and Threats to Aquatic Organisms. *Arabian Journal for Science and Engineering*. <https://doi.org/10.1007/s13369-020-04402-z>
- Aleixo, M. (2018). Microplásticos em águas residuais domésticas Emissão de microfibras poliméricas devido a lavagem mecânica Engenharia do Ambiente Júri.
- Almeida, P. M. D. de C., Botelho, M. G. C. S. L., & Silva, M. M. da S. P. da. (2012). Reciclagem de Polímeros – Uma Abordagem em Contexto Escolar. 104.
- Ambrosini, R., Azzoni, R. S., Pittino, F., Diolaiuti, G., Franzetti, A., & Parolini, M. (2019). First evidence of microplastic contamination in the supraglacial debris of an alpine glacier. *Environmental Pollution*, 253, 297–301. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.005>
- Andrady, A. L. (2011). Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 62(8), 1596–1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>
- Antunes, J., Frias, J., & Sobral, P. (2018). Microplastics on the Portuguese coast. *Marine Pollution Bulletin*, 131(April), 294–302. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.04.025>
- APA. (2020). Monitorização do lixo marinho [Acedido a 27 de março de 2020 pelas 12h:30 min]. <https://apambiente.pt/index.php?ref=17&subref=1249>
- Auta, H. S., Emenike, C. U., & Fauziah, S. H. (2017). Distribution and importance of microplastics in the marine environmentA review of the sources, fate, effects, and potential solutions. *Environment International*, 102, 165–176. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.02.013>
- Avio, C. G., Gorbi, S., & Regoli, F. (2015). Experimental development of a new protocol for extraction and characterization of microplastics in fish tissues: First observations in commercial species from Adriatic Sea. *Marine Environmental Research*, 111, 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.06.014>
- Bakir, A., Desender, M., Wilkinson, T., Van Hoytema, N., Amos, R., Airahui, S., Graham, J., & Maes, T. (2020). Occurrence and abundance of meso and microplastics in sediment, surface waters, and



- marine biota from the South Pacific region. *Marine Pollution Bulletin*, 160(April), 111572. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111572>
- Barletta, M., Lima, A. R. A., & Costa, M. F. (2019). Distribution, sources and consequences of nutrients, persistent organic pollutants, metals and microplastics in South American estuaries. *Science of the Total Environment*, 651, 1199–1218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.276>
- Barnes, D. (2002). Biodiversity: invasions by marine life on plastic debris. *Biodiversity and Conservation*, 19(4), 808–809. <https://doi.org/10.1080/00785236.1995.10422039>
- Barnes, D. K. A., Galgani, F., Thompson, R. C., & Barlaz, M. (2009). Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 1985–1998. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0205>
- Barnes, D. K. A., Walters, A., & Gonçalves, L. (2010). Macroplastics at sea around Antarctica. *Marine Environmental Research*, 70(2), 250–252. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2010.05.006>
- Baysal, A., Saygin, H., & Ustabasi, G. S. (2020). Microplastic Occurrences in Sediments Collected from Marmara Sea-Istanbul, Turkey. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 105(4), 522–529. <https://doi.org/10.1007/s00128-020-02993-9>
- Beer, S., Garm, A., Huwer, B., Dierking, J., & Nielsen, T. G. (2018). No increase in marine microplastic concentration over the last three decades – A case study from the Baltic Sea. *Science of the Total Environment*, 621, 1272–1279. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.101>
- Brahney, J., Hallerud, M., Heim, E., Hahnenberger, M., & Sukumaran, S. (2020). Plastic rain in protected areas of the United States. *Science*, 368(6496), 1257–1260. <https://doi.org/10.1126/science.aaz5819>
- Brennecke, D., Duarte, B., Paiva, F., Caçador, I., & Canning-Clode, J. (2016). Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 178, 189–195. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2015.12.003>
- Browne, Mark Anthony, Crump, P., Niven, S. J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T., & Thompson, R. (2011). Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: Sources and sinks. *Environmental Science and Technology*, 45(21), 9175–9179. <https://doi.org/10.1021/es201811s>
- Buchholz, F. L. (1996). Superabsorbent polymers: An idea whose time has come. *Journal of Chemical Education*, 73(6), 512–515. <https://doi.org/10.1021/ed073p512>
- Camarero, L., Bacardit, M., de Diego, A., & Arana, G. (2017). Decadal trends in atmospheric deposition in a high elevation station: Effects of climate and pollution on the long-range flux of metals and trace elements over SW Europe. *Atmospheric Environment*, 167, 542–552. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.08.049>
- Caruso, G. (2015). Plastic Degrading Microorganisms as a Tool for Bioremediation of Plastic Contamination in Aquatic Environments. *Journal of Pollution Effects & Control*, 03(03). <https://doi.org/10.4172/2375-4397.1000e112>
- Chen, C. L. (2015). Regulation and management of marine litter. In M. Bergmann & M. Klages (Eds.), *Marine Anthropogenic Litter*. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3\\_15](https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_15)
- Cincinelli, A., Scopetani, C., Chelazzi, D., Lombardini, E., Martellini, T., Katsoyiannis, A., Fossi, M. C., & Corsolini, S. (2017). Microplastic in the surface waters of the Ross Sea (Antarctica): Occurrence, distribution and characterization by FTIR. *Chemosphere*, 175, 391–400. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.024>
- Claessens, M., Meester, S. De, Landuyt, L. Van, Clerck, K. De, & Janssen, C. R. (2011). Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast. *Marine Pollution*

- Bulletin, 62(10), 2199–2204. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.06.030>
- Claessens, M., Van Cauwenberghe, L., Vandegehuchte, M. B., & Janssen, C. R. (2013). New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. *Marine Pollution Bulletin*, 70(1–2), 227–233. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.03.009>
- Cole, M., Lindeque, P. K., Fileman, E., Clark, J., Lewis, C., Halsband, C., & Galloway, T. S. (2016). Microplastics Alter the Properties and Sinking Rates of Zooplankton Faecal Pellets. *Environmental Science and Technology*, 50(6), 3239–3246. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05905>
- Collignon, A., Hecq, J. H., Glagani, F., Voisin, P., Collard, F., & Goffart, A. (2012). Neustonic microplastic and zooplankton in the North Western Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 64(4), 861–864. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.01.011>
- Communications, N. (2018). The future of plastic. *Nature Communications*, 9(1), 2157. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04565-2>
- Connors, E. J. (2017). Distribution and biological implications of plastic pollution on the fringing reef of Mo'orea, French Polynesia. *PeerJ*, 2017(8). <https://doi.org/10.7717/peerj.3733>
- Coppock, R. L., Cole, M., Lindeque, P. K., Queirós, A. M., & Galloway, T. S. (2017). A small-scale, portable method for extracting microplastics from marine sediments. *Environmental Pollution*, 230, 829–837. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.017>
- Courtene-Jones, W., Quinn, B., Ewins, C., Gary, S. F., & Narayanaswamy, B. E. (2020). Microplastic accumulation in deep-sea sediments from the Rockall Trough. *Marine Pollution Bulletin*, 154(December 2019), 111092. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111092>
- Cózar, A., Echevarría, F., González-Gordillo, J. I., Irigoien, X., Úbeda, B., Hernández-León, S., Palma, Á. T., Navarro, S., García-de-Lomas, J., Ruiz, A., Fernández-de-Puelles, M. L., & Duarte, C. M. (2014). Plastic debris in the open ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111(28), 10239–10244. <https://doi.org/10.1073/pnas.1314705111>
- Cutroneo, L., Reboa, A., Besio, G., Borgogno, F., Canesi, L., Canuto, S., Dara, M., Enrile, F., Forioso, I., Greco, G., Lenoble, V., Malatesta, A., Mounier, S., Petrillo, M., Rovetta, R., Stocchino, A., Tesan, J., Vagge, G., & Capello, M. (2020). Microplastics in seawater: sampling strategies, laboratory methodologies, and identification techniques applied to port environment. *Environmental Science and Pollution Research*, *PlasticsEurope 2018*. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07783-8>
- Daily, J., & Hoffman, M. J. (2020). Modeling the three-dimensional transport and distribution of multiple microplastic polymer types in Lake Erie. *Marine Pollution Bulletin*, 154(January). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111024>
- Dehaut, A., Cassone, A. L., Frère, L., Hermabessiere, L., Himber, C., Rinnert, E., Rivière, G., Lambert, C., Soudant, P., Huvet, A., Duflos, G., & Paul-Pont, I. (2016). Microplastics in seafood: Benchmark protocol for their extraction and characterization. *Environmental Pollution*, 215, 223–233. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.018>
- Dehghani, S., Moore, F., & Akhbarizadeh, R. (2017). Microplastic pollution in deposited urban dust, Tehran metropolis, Iran. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(25), 20360–20371. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9674-1>
- Ding, J., Jiang, F., Li, J., Wang, Z., Sun, C., Wang, Z., Fu, L., Ding, N. X., & He, C. (2019). Microplastics in the coral reef systems from Xisha Islands of South China Sea. *Environmental Science and Technology*, 53(14), 8036–8046. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01452>
- Eerkes-Medrano, D., Thompson, R. C., & Aldridge, D. C. (2015). Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research

- needs. *Water Research*, 75, 63–82. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.012>
- Egger, M., Sulu-Gambari, F., & Lebreton, L. (2020). First evidence of plastic fallout from the North Pacific Garbage Patch. *Scientific Reports*, 10(1), 7495. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64465-8>
- Ellen MacArthur Foundation. (2016). The New Plastics Economy: Rethinking the future of plastics. In Ellen MacArthur Foundation (Issue January).
- Enders, K., Lenz, R., Stedmon, C. A., & Nielsen, T. G. (2015). Abundance, size and polymer composition of marine microplastics  $\geq 10 \mu\text{m}$  in the Atlantic Ocean and their modelled vertical distribution. *Marine Pollution Bulletin*, 100(1), 70–81. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.09.027>
- Estahbanati, S., & Fahrenfeld, N. L. (2016). Influence of wastewater treatment plant discharges on microplastic concentrations in surface water. *Chemosphere*, 162, 277–284. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.083>
- Eunomia. (2016). Plastics in the marine environment [Acedido a 25 de abril de 2020 pelas 10h:00 min]. <https://www.eunomia.co.uk/reports-tools/plastics-in-the-marineenvironment/>
- Ferreira, J. (2004). Estudo da degradabilidade de poliestireno modificado quimicamente [Universidade do Minho]. <http://eprints.uanl.mx/5481/1/1020149995.PDF>
- Figueiredo, G. M., & Vianna, T. M. P. (2018). Suspended microplastics in a highly polluted bay: Abundance, size, and availability for mesozooplankton. *Marine Pollution Bulletin*, 135(June), 256–265. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.07.020>
- Free, C. M., Jensen, O. P., Mason, S. A., Eriksen, M., Williamson, N. J., & Boldgiv, B. (2014). High-levels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake. *Marine Pollution Bulletin*, 85(1), 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.06.001>
- Frias, João Pedro Garcez Luíz de. (2010). Microplásticos: O “presente” envenenado. 104. [https://run.unl.pt/bitstream/10362/3609/1/Frias\\_2010.pdf](https://run.unl.pt/bitstream/10362/3609/1/Frias_2010.pdf)
- Frias, J., Martins, J., & Sobral, P. (2011). Microplásticos nos oceanos -um problema sem fim à vista. *Ecologia*, 3, 12–21. <https://doi.org/10.1170/T921>
- Frias, J. P.G.L., Gago, J., Otero, V., & Sobral, P. (2016). Microplastics in coastal sediments from Southern Portuguese shelf waters. *Marine Environmental Research*, 114(2016), 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.12.006>
- Frias, J. P.G.L., & Nash, R. (2019). Microplastics: Finding a consensus on the definition. *Marine Pollution Bulletin*, 138(September 2018), 145–147. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.11.022>
- Frias, J. P.G.L., Otero, V., & Sobral, P. (2014). Evidence of microplastics in samples of zooplankton from Portuguese coastal waters. *Marine Environmental Research*, 95, 89–95. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2014.01.001>
- Frias, J., Pagter, E., Nash, R., O'Connor, I., Carretero, O., Filgueiras, A., Viñas, L., Gago, J., Antunes, J., Bessa, F., Sobral, P., Goruppi, A., Tirelli, V., Pedrotti, M. L., Suaria, G., Aliani, S., Lopes, C., Raimundo, J., Caetano, M., ... Gerdts, G. (2018). Standardised protocol for monitoring microplastics in sediments. JPI-Oceans BASEMAN Project, May, 33. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.36256.89601/1>
- GESAMP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection. (2015). Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment”. Reports and Studies GESAMP, 90, 96. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3803.7925>
- Gago, J., Filgueiras, A., Pedrotti, M. L., Caetano, M. & Frias, J. (2018). Standardised protocol for monitoring microplastics in seawater. deliverable 4.1.

- Gonçalves, A. C. S. (2016). Ocorrência de microplásticos em zonas intermareais e sua relação com variáveis ambientais. 91. [http://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/23082/1/ulfc117373\\_tm\\_Ana\\_Catarina\\_Goncalves.pdf](http://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/23082/1/ulfc117373_tm_Ana_Catarina_Goncalves.pdf)
- Gorokhova, E. (2015). Screening for microplastic particles in plankton samples: How to integrate marine litter assessment into existing monitoring programs? *Marine Pollution Bulletin*, 99(1–2), 271–275. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.07.056>
- Graca, B., Szewc, K., Zakrzewska, D., Dołęga, A., & Szczerbowska-Boruchowska, M. (2017). Sources and fate of microplastics in marine and beach sediments of the Southern Baltic Sea—a preliminary study. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(8), 7650–7661. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8419-5>
- Han, M., Niu, X., Tang, M., Zhang, B. T., Wang, G., Yue, W., Kong, X., & Zhu, J. (2020). Distribution of microplastics in surface water of the lower Yellow River near estuary. *Science of the Total Environment*, 707, 135601. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135601>
- Hardesty, B. D., Harari, J., Isobe, A., Lebreton, L., Maximenko, N., Potemra, J., van Sebille, E., Dick Vethaak, A., & Wilcox, C. (2017). Using numerical model simulations to improve the understanding of micro-plastic distribution and pathways in the marine environment. *Frontiers in Marine Science*, 4(MAR), 1–9. <https://doi.org/10.3389/fmars.2017.00030>
- Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R. C., & Thiel, M. (2012). Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification. *Environmental Science and Technology*, 46(6), 3060–3075. <https://doi.org/10.1021/es2031505>
- Hurley, R. R., Lusher, A. L., Olsen, M., & Nizzetto, L. (2018). Validation of a Method for Extracting Microplastics from Complex, Organic-Rich, Environmental Matrices. *Environmental Science and Technology*, 52(13), 7409–7417. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01517>
- Isobe, A., Uchiyama-Matsumoto, K., Uchida, K., & Tokai, T. (2017). Microplastics in the Southern Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 114(1), 623–626. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.037>
- Ivar Do Sul, J. A., & Costa, M. F. (2014). The present and future of microplastic pollution in the marine environment. *Environmental Pollution*, 185, 352–364. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.10.036>
- Jambeck, J. R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T. R., Perryman, M., Andrady, A., Narayan, R. & Law, K. L. (2015). Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, 347(6223), 768–771.
- Jeftic, L., Sheavly, S., Adler, E., Meith, N. (2009). Marine Litter : A Global Challenge Marine Litter : A Global Challenge. In Unep 2009.
- Jones-Williams, K., Galloway, T., Cole, M., Stowasser, G., Waluda, C., & Manno, C. (2020). Close encounters - microplastic availability to pelagic amphipods in sub-antarctic and antarctic surface waters. *Environment International*, 140(May), 105792. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105792>
- June, I., Minister, P., Trudeau, J., Union, E., Narendra, P. M., & Pradesh, H. (2020). NY Billionaires Battle over Coal. 8–10.
- Jung, M. R., Horgen, F. D., Orski, S. V., Rodriguez C., V., Beers, K. L., Balazs, G. H., Jones, T. T., Work, T. M., Brignac, K. C., Royer, S. J., Hyrenbach, K. D., Jensen, B. A., & Lynch, J. M. (2018). Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. *Marine Pollution Bulletin*, 127(November 2017), 704–716. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.061>
- Kane, I. A., Clare, M. A., Miramontes, E., Wogelius, R., Rothwell, J. J., Garreau, P., & Pohl, F. (2020). Seafloor microplastic hotspots controlled by deep-sea circulation. *Science*, 368(6495), 1140–1145.

- <https://doi.org/10.1126/science.aba5899>
- Karami, A., Golieskardi, A., Choo, C. K., Romano, N., Ho, Y. B. & Salamatinia, B. (2017). A high-performance protocol for extraction of microplastics in fish. *Science of the Total Environment*, 578, 485–494.
- Kanhai, L. D. K., Johansson, C., Frias, J. P. G. L., Gardfeldt, K., Thompson, R. C., & O'Connor, I. (2019). Deep sea sediments of the Arctic Central Basin: A potential sink for microplastics. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 145(January), 137–142. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2019.03.003>
- Kataoka, T., & Hinata, H. (2015). Evaluation of beach cleanup effects using linear system analysis. *Marine Pollution Bulletin*, 91(1), 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.12.026>
- Kelly, A., Lannuzel, D., Rodemann, T., Meiners, K. M., & Auman, H. J. (2020). Microplastic contamination in east Antarctic sea ice. *Marine Pollution Bulletin*, 154(January), 111130. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111130>
- Khalik, W. M. A. W. M., Ibrahim, Y. S., Tuan Anuar, S., Govindasamy, S., & Baharuddin, N. F. (2018). Microplastics analysis in Malaysian marine waters: A field study of Kuala Nerus and Kuantan. *Marine Pollution Bulletin*, 135(July), 451–457. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.07.052>
- Klein, M., & Fischer, E. K. (2019). Microplastic abundance in atmospheric deposition within the Metropolitan area of Hamburg, Germany. *Science of the Total Environment*, 685, 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.405>
- Kooi, M., Nes, E. H. v., Scheffer, M. & Koelmans, A. A. (2017). Ups and downs in the ocean: Effects of biofouling on vertical transport of microplastics. *Environmental science and technology*, 51(14), 7963–7971.
- Kosuth, M., Mason, S. A., & Wattenberg, E. V. (2018). Anthropogenic contamination of tap water, beer, and sea salt. *PLoS ONE*, 13(4), 1–18. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0194970>
- Kurtela, A., & Antolović, N. (2019). The problem of plastic waste and microplastics in the seas and oceans: Impact on marine organisms. *Ribarstvo, Croatian Journal of Fisheries*, 77(1), 51–56. <https://doi.org/10.2478/cjf-2019-0005>
- Lechthaler, S., Schwarzbauer, J., Reicherter, K., Stauch, G. & Schüttrumpf, H. (2020). Regional study of microplastics in surface waters and deep sea sediments south of the algarve coast. *Regional Studies in Marine Science*, 40, 101488.
- Lefebvre, C., Saraux, C., Heitz, O., Nowaczyk, A., & Bonnet, D. (2019). Microplastics FTIR characterisation and distribution in the water column and digestive tracts of small pelagic fish in the Gulf of Lions. *Marine Pollution Bulletin*, 142(March), 510–519. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.03.025>
- Lenz, R., Enders, K., Stedmon, C. A., MacKenzie, D. M. A., & Nielsen, T. G. (2015). A critical assessment of visual identification of marine microplastic using Raman spectroscopy for analysis improvement. *Marine Pollution Bulletin*, 100(1), 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.09.026>
- Li, C., Wang, X., Liu, K., Zhu, L., Wei, N., Zong, C. & Li, D. (2020). Pelagic microplastics in surface water of the eastern indian ocean during monsoon transition period: Abundance, distribution, and characteristics. *Science of The Total Environment*, 142629.
- Liebezeit, G., & Dubaish, F. (2012). Microplastics in beaches of the East Frisian Islands Spiekeroog and Kachelotplate. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 89(1), 213–217. <https://doi.org/10.1007/s00128-012-0642-7>
- Liu, K., Wang, X., Fang, T., Xu, P., Zhu, L., & Li, D. (2019). Source and potential risk assessment of

- suspended atmospheric microplastics in Shanghai. *Science of the Total Environment*, 675, 462–471. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.110>
- Lorenz, C., Roscher, L., Meyer, M. S., Hildebrandt, L., Prume, J., Löder, M. G. J., Primpke, S., & Gerdts, G. (2019). Spatial distribution of microplastics in sediments and surface waters of the southern North Sea. *Environmental Pollution*, 252, 1719–1729. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.093>
- Lucia, G. A., Caliani, I., Marra, S., Camedda, A., Coppa, S., Alcaro, L., Campani, T., Giannetti, M., Coppola, D., Cicero, A. M., Panti, C., Baini, M., Guerranti, C., Marsili, L., Massaro, G., Fossi, M. C., & Matiddi, M. (2014). Amount and distribution of neustonic micro-plastic off the western Sardinian coast (Central-Western Mediterranean Sea). *Marine Environmental Research*, 100, 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2014.03.017>
- Ma, H., Pu, S., Liu, S., Bai, Y., Mandal, S., & Xing, B. (2020). Microplastics in aquatic environments: Toxicity to trigger ecological consequences. *Environmental Pollution*, 261, 114089. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114089>
- Maes, T., Van der Meulen, M. D., Devriese, L. I., Leslie, H. A., Huvet, A., Frère, L., Robbens, J., & Vethaak, A. D. (2017). Microplastics baseline surveys at the water surface and in sediments of the North-East Atlantic. *Frontiers in Marine Science*, 4(MAY), 1–13. <https://doi.org/10.3389/fmars.2017.00135>
- Matsuguma, Y., Takada, H., Kumata, H., Kanke, H., Sakurai, S., Suzuki, T., Itoh, M., Okazaki, Y., Boonyatumanond, R., Zakaria, M. P., Weerts, S., & Newman, B. (2017). Microplastics in Sediment Cores from Asia and Africa as Indicators of Temporal Trends in Plastic Pollution. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 73(2), 230–239. <https://doi.org/10.1007/s00244-017-0414-9>
- Mazurais, D., Ernande, B., Quazuguel, P., Severe, A., Huelvan, C., Madec, L., Mouchel, O., Soudant, P., Robbens, J., Huvet, A., & Zambonino-Infante, J. (2015). Evaluation of the impact of polyethylene microbeads ingestion in European sea bass (*Dicentrarchus labrax*) larvae. *Marine Environmental Research*, 112, 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.09.009>
- Mehdinia, A., Dehbandi, R., Hamzehpour, A., & Rahn timer, R. (2020). Identification of microplastics in the sediments of southern coasts of the Caspian Sea, north of Iran. *Environmental Pollution*, 258, 113738. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113738>
- Miller, M. E., Kroon, F. J., & Motti, C. A. (2017). Recovering microplastics from marine samples: A review of current practices. *Marine Pollution Bulletin*, 123(1–2), 6–18. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.08.058>
- Morét-Ferguson, S., Law, K. L., Proskurowski, G., Murphy, E. K., Peacock, E. E., & Reddy, C. M. (2010). The size, mass, and composition of plastic debris in the western North Atlantic Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 60(10), 1873–1878. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.07.020>
- Morgado, V., Palma, C. & da Silva, R. J. B. (2020). Microplastics identification by infrared spectroscopy–evaluation of identification criteria and uncertainty by the bootstrap method. *Talanta*, 121814.
- Munari, C., Infantini, V., Scoponi, M., Rastelli, E., Corinaldesi, C., & Mistri, M. (2017). Microplastics in the sediments of Terra Nova Bay (Ross Sea, Antarctica). *Marine Pollution Bulletin*, 122(1–2), 161–165. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.06.039>
- Net, S., Sempéré, R., Delmont, A., Paluselli, A., & Ouddane, B. (2015). Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices. *Environmental Science and Technology*, 49(7), 4019–4035. <https://doi.org/10.1021/es505233b>
- Ng, K. L., & Obbard, J. P. (2006). Prevalence of microplastics in Singapore’s coastal marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 52(7), 761–767. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.11.017>

- Nielsen, T. D., Holmberg, K., & Strippel, J. (2019). Need a bag? A review of public policies on plastic carrier bags – Where, how and to what effect? *Waste Management*, 87, 428–440. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.02.025>
- Nor, N. H. M. & Obbard, J. P. (2014). Microplastics in singapore's coastal mangrove ecosystems. *Marine pollution bulletin*, 79(1-2), 278–283.
- Ogunola, O. S., Onada, O. A., & Falaye, A. E. (2018). Mitigation measures to avert the impacts of plastics and microplastics in the marine environment (a review). *Environmental Science and Pollution Research*, 25(10), 9293–9310. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1499-z>
- Okajima, I., Okamoto, H., & Sako, T. (2019). Recycling of aramid fiber using subcritical and supercritical water. *Polymer Degradation and Stability*, 162, 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.01.034>
- OSPAR. (2016). Ospamission, protecting and conserving the north-east atlantic and its resources [Acedido a 10 de abril de 2020 pelas 15h:00 min]. <https://www.ospar.org/>
- Pabortsava, K., & Lampitt, R. S. (2020). High concentrations of plastic hidden beneath the surface of the Atlantic Ocean. *Nature Communications*, 11(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17932-9>
- Pagter, E., Frias, J., & Nash, R. (2018). Microplastics in Galway Bay: A comparison of sampling and separation methods. *Marine Pollution Bulletin*, 135(April), 932–940. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.08.013>
- Pan, Z., Guo, H., Chen, H., Wang, S., Sun, X., Zou, Q., Zhang, Y., Lin, H., Cai, S., & Huang, J. (2019). Microplastics in the Northwestern Pacific: Abundance, distribution, and characteristics. *Science of the Total Environment*, 650, 1913–1922. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.244>
- Peng, G., Zhu, B., Yang, D., Su, L., Shi, H., & Li, D. (2017). Microplastics in sediments of the Changjiang Estuary, China. *Environmental Pollution*, 225, 283–290. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.064>
- Piarulli, S., Scapinello, S., Comandini, P., Magnusson, K., Granberg, M., Wong, J. X. W., Sciutto, G., Prati, S., Mazzeo, R., Booth, A. M., & Airoidi, L. (2019). Microplastic in wild populations of the omnivorous crab *Carcinus aestuarii*: A review and a regional-scale test of extraction methods, including microfibres. *Environmental Pollution*, 251, 117–127. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.092>
- Plastics Europe (2019). Plastics Europe - association of plastics manufactures [Acedido a 6 de abril de 2020 pelas 12h:00 min]. <https://www.plasticseurope.org/en>
- Pojar, I., Kochleus, C., Dierkes, G., Ehlers, S. M., Reifferscheid, G., & Stock, F. (2020). Quantitative and qualitative evaluation of plastic particles in surface waters of the Western Black Sea. *Environmental Pollution*, xxxx, 115724. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115724>
- PORDATA. (s.d.). Pordata - base de dados portugal contemporâneo [Acedido a 5 de março de 2020 pelas 15h:50 min]. [https://www.pordata.pt/Municipios/Quadro+Resumo/Algarve+\(NUTS+II\)-251570?fbclid=IwAR1Dnwfz6hFPfCvRf%5C%5C&plcZAP-tTBg2OVNVy26djGJmX5U2BapR8L9oZtWolAc](https://www.pordata.pt/Municipios/Quadro+Resumo/Algarve+(NUTS+II)-251570?fbclid=IwAR1Dnwfz6hFPfCvRf%5C%5C&plcZAP-tTBg2OVNVy26djGJmX5U2BapR8L9oZtWolAc)
- Pozo, K., Urbina, W., Gómez, V., Torres, M., Nuñez, D., Příbylová, P., Audy, O., Clarke, B., Arias, A., Tombesi, N., Guida, Y., & Klánová, J. (2020). Persistent organic pollutants sorbed in plastic resin pellet — “Nurdles” from coastal areas of Central Chile. *Marine Pollution Bulletin*, 151(September 2019). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110786>
- Prata, Joana C., Reis, V., Paço, A., Martins, P., Cruz, A., da Costa, J. P., Duarte, A. C., & Rocha-Santos,

- T. (2020). Effects of spatial and seasonal factors on the characteristics and carbonyl index of (micro)plastics in a sandy beach in Aveiro, Portugal. *Science of the Total Environment*, 709, 135892. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135892>
- Prata, Joana Correia, da Costa, J. P., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T. (2019). Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 110, 150–159. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.029>
- Prata, Joana Correia, da Costa, J. P., Lopes, I., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T. (2020). Environmental exposure to microplastics: An overview on possible human health effects. *Science of the Total Environment*, 702, 134455. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134455>
- Prinsengracht, C., & Amsterdam, K. M. (2018). Stemming the flow of plastic waste: World wakes up to harm caused by throwaway plastics. *The Chemical Engineer*, 925, 8–10.
- Qiu, Q., Tan, Z., Wang, J., Peng, J., Li, M., & Zhan, Z. (2016). Extraction, enumeration and identification methods for monitoring microplastics in the environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 176, 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2016.04.012>
- Reed, S., Clark, M., Thompson, R., & Hughes, K. A. (2018). Microplastics in marine sediments near Rothera Research Station, Antarctica. *Marine Pollution Bulletin*, 133(December 2017), 460–463. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.05.068>
- Reisser, J. W., Slat, B., Noble, K. D., Plessis, K. D., Epp, M., Proietti, M. C., Sonnevile, J. d., Becker, T. & Pattiaratchi, C. (2015). The vertical distribution of buoyant plastics at sea: An observational study in the north atlantic gyre.
- Rocha-Santos, T., & Duarte, A. C. (2015). A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 65, 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.10.011>
- Rodrigues, M. O., Abrantes, N., Gonçalves, F. J. M., Nogueira, H., Marques, J. C., & Gonçalves, A. M. (2018). Spatial and temporal distribution of microplastics in water and sediments of a freshwater system (Antuã River, Portugal). *Science of the Total Environment*, 633, 1549–1559. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.233>
- Rodrigues, S. M., Almeida, C. M. R., Silva, D., Cunha, J., Antunes, C., Freitas, V., & Ramos, S. (2019). Microplastic contamination in an urban estuary: Abundance and distribution of microplastics and fish larvae in the Douro estuary. *Science of the Total Environment*, 659, 1071–1081. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.273>
- Rosevelt, C., Los Huertos, M., Garza, C., & Nevins, H. M. (2013). Marine debris in central California: Quantifying type and abundance of beach litter in Monterey Bay, CA. *Marine Pollution Bulletin*, 71(1–2), 299–306. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.01.015>
- Roychand, R., & Pramanik, B. K. (2020). Identification of micro-plastics in Australian road dust. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(1), 103647. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103647>
- Ruggero, F., Gori, R., & Lubello, C. (2020). Methodologies for Microplastics Recovery and Identification in Heterogeneous Solid Matrices: A Review. *Journal of Polymers and the Environment*, 28(3), 739–748. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01644-3>
- Setälä, O., Magnusson, K., Lehtiniemi, M., & Norén, F. (2016). Distribution and abundance of surface water microlitter in the Baltic Sea: A comparison of two sampling methods. *Marine Pollution Bulletin*, 110(1), 177–183. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.065>
- Shen, M., Ye, S., Zeng, G., Zhang, Y., Xing, L., Tang, W., Wen, X., & Liu, S. (2020). Can microplastics pose a threat to ocean carbon sequestration? *Marine Pollution Bulletin*, 150(November 2019),



110712. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110712>
- Siegfried, M., Koelmans, A. A., Besseling, E., & Kroeze, C. (2017). Export of microplastics from land to sea. A modelling approach. *Water Research*, 127, 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.011>
- Smith, M., Love, D. C., Rochman, C. M., & Neff, R. A. (2018). Microplastics in Seafood and the Implications for Human Health. *Current Environmental Health Reports*, 5(3), 375–386. <https://doi.org/10.1007/s40572-018-0206-z>
- Stolte, A., Forster, S., Gerdt, G., & Schubert, H. (2015). Microplastic concentrations in beach sediments along the German Baltic coast. *Marine Pollution Bulletin*, 99(1–2), 216–229. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.07.022>
- Su, L., Nan, B., Craig, N. J., & Pettigrove, V. (2020). Temporal and spatial variations of microplastics in roadside dust from rural and urban Victoria, Australia: Implications for diffuse pollution. *Chemosphere*, 252, 126567. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126567>
- Su, L., Xue, Y., Li, L., Yang, D., Kolandhasamy, P., Li, D., & Shi, H. (2016). Microplastics in Taihu Lake, China. *Environmental Pollution*, 216, 711–719. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.036>
- Syakti, A. D., Hidayati, N. V., Jaya, Y. V., Siregar, S. H., Yude, R., Suhendy, Asia, L., Wong-Wah-Chung, P., & Doumenq, P. (2018). Simultaneous grading of microplastic size sampling in the Small Islands of Bintan water, Indonesia. *Marine Pollution Bulletin*, 137(November), 593–600. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.11.005>
- Teuten, E. L., Saquing, J. M., Knappe, D. R. U., Barlaz, M. A., Jonsson, S., Björn, A., Rowland, S. J., Thompson, R. C., Galloway, T. S., Yamashita, R., Ochi, D., Watanuki, Y., Moore, C., Viet, P. H., Tana, T. S., Prudente, M., Boonyatumanond, R., Zakaria, M. P., Akkhavong, K., ... Takada, H. (2009). Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 2027–2045. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0284>
- Tunçer, S., Artüz, O. B., Demirkol, M., & Artüz, M. L. (2018). First report of occurrence, distribution, and composition of microplastics in surface waters of the Sea of Marmara, Turkey. *Marine Pollution Bulletin*, 135(July), 283–289. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.06.054>
- Uurasjärvi, E., Pääkkönen, M., Setälä, O., Koistinen, A., & Lehtiniemi, M. (2021). Microplastics accumulate to thin layers in the stratified Baltic Sea. *Environmental Pollution*, 268. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115700>
- Van Cauwenberghe, L., Vanreusel, A., Mees, J., & Janssen, C. R. (2013). Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environmental Pollution*, 182, 495–499. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.08.013>
- Van Sebille, E., Aliani, S., Law, K. L., Maximenko, N., Alsina, J. M., Bagaev, A., Bergmann, M., Chapron, B., Chubarenko, I., Cózar, A., Delandmeter, P., Egger, M., Fox-Kemper, B., Garaba, S. P., Goddijn-Murphy, L., Hardesty, B. D., Hoffman, M. J., Isobe, A., Jongedijk, C. E., ... Wichmann, D. (2020). The physical oceanography of the transport of floating marine debris. *Environmental Research Letters*, 15(2). <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab6d7d>
- Vermeiren, P., Muñoz, C., & Ikejima, K. (2020). Microplastic identification and quantification from organic rich sediments: A validated laboratory protocol. *Environmental Pollution*, 262. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114298>
- Waldschläger, K., & Schüttrumpf, H. (2019). Effects of Particle Properties on the Settling and Rise Velocities of Microplastics in Freshwater under Laboratory Conditions. *Environmental Science and Technology*, 53(4), 1958–1966. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06794>

- Wang, J., Tan, Z., Peng, J., Qiu, Q., & Li, M. (2016). The behaviors of microplastics in the marine environment. *Marine Environmental Research*, 113, 7–17. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.10.014>
- Wang, S., Chen, H., Zhou, X., Tian, Y., Lin, C., Wang, W., Zhou, K., Zhang, Y., & Lin, H. (2020). Microplastic abundance, distribution and composition in the mid-west Pacific Ocean. *Environmental Pollution*, 264, 114125. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114125>
- Wang, T., Li, B., Zou, X., Wang, Y., Li, Y., Xu, Y., Mao, L., Zhang, C., & Yu, W. (2019). Emission of primary microplastics in mainland China: Invisible but not negligible. *Water Research*, 162, 214–224. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.042>
- Wang, T., Zou, X., Li, B., Yao, Y., Zang, Z., Li, Y., Yu, W., & Wang, W. (2019). Preliminary study of the source apportionment and diversity of microplastics: Taking floating microplastics in the South China Sea as an example. *Environmental Pollution*, 245, 965–974. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.110>
- Wang, Y., Zou, X., Peng, C., Qiao, S., Wang, T., Yu, W., Khokiattiwong, S., & Kornkanitnan, N. (2020). Occurrence and distribution of microplastics in surface sediments from the Gulf of Thailand. *Marine Pollution Bulletin*, 152(February), 110916. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.110916>
- Wang, Z. M., Wagner, J., Ghosal, S., Bedi, G., & Wall, S. (2017). SEM/EDS and optical microscopy analyses of microplastics in ocean trawl and fish guts. *Science of the Total Environment*, 603–604, 616–626. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.047>
- Wang, Z., Su, B., Xu, X., Di, D., Huang, H., Mei, K., Dahlgren, R. A., Zhang, M., & Shang, X. (2018). Preferential accumulation of small (<300 Mm) microplastics in the sediments of a coastal plain river network in eastern China. *Water Research*, 144, 393–401. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.050>
- Watteau, F., Dignac, M. F., Bouchard, A., Revallier, A., & Houot, S. (2018). Microplastic Detection in Soil Amended With Municipal Solid Waste Composts as Revealed by Transmission Electronic Microscopy and Pyrolysis/GC/MS. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 2(December). <https://doi.org/10.3389/fsufs.2018.00081>
- Weinstein, J. E., Crocker, B. K., & Gray, A. D. (2016). From macroplastic to microplastic: Degradation of high-density polyethylene, polypropylene, and polystyrene in a salt marsh habitat. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(7), 1632–1640. <https://doi.org/10.1002/etc.3432>
- Welden, N. A., Abylkhani, B., & Howarth, L. M. (2018). The effects of trophic transfer and environmental factors on microplastic uptake by plaice, *Pleuronectes platessa*, and spider crab, *Maja squinado*. *Environmental Pollution*, 239, 351–358. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.03.110>
- Wilson, S. P., & Verlis, K. M. (2017). The ugly face of tourism: Marine debris pollution linked to visitation in the southern Great Barrier Reef, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 117(1–2), 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.036>
- Woodall, L. C., Sanchez-Vidal, A., Canals, M., Paterson, G. L. J., Coppock, R., Sleight, V., Calafat, A., Rogers, A. D., Narayanaswamy, B. E., & Thompson, R. C. (2014). The deep sea is a major sink for microplastic debris. *Royal Society Open Science*, 1(4). <https://doi.org/10.1098/rsos.140317>
- Xanthos, D., & Walker, T. R. (2017). International policies to reduce plastic marine pollution from single-use plastics (plastic bags and microbeads): A review. *Marine Pollution Bulletin*, 118(1–2), 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.02.048>
- Xu, Q., Xing, R., Sun, M., Gao, Y., & An, L. (2020). Microplastics in sediments from an interconnected river-estuary region. *Science of The Total Environment*, 729, 139025. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.139025>

- Xue, B., Zhang, L., Li, R., Wang, Y., Guo, J., Yu, K., & Wang, S. (2020). Underestimated Microplastic Pollution Derived from Fishery Activities and “Hidden” in Deep Sediment. *Environmental Science and Technology*, 54(4), 2210–2217. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04850>
- Yu, Q., Hu, X., Yang, B., Zhang, G., Wang, J., & Ling, W. (2020). Distribution, abundance and risks of microplastics in the environment. *Chemosphere*, 249, 126059. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126059>
- Yu, X., Peng, J., Wang, J., Wang, K., & Bao, S. (2016). Occurrence of microplastics in the beach sand of the Chinese inner sea: The Bohai Sea. *Environmental Pollution*, 214, 722–730. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.080>
- Yukioka, S., Tanaka, S., Nabetani, Y., Suzuki, Y., Ushijima, T., Fujii, S., Takada, H., Van Tran, Q., & Singh, S. (2020). Occurrence and characteristics of microplastics in surface road dust in Kusatsu (Japan), Da Nang (Vietnam), and Kathmandu (Nepal). *Environmental Pollution*, 256, 113447. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113447>
- Zayen, A., Sayadi, S., Chevalier, C., Boukthir, M., Ben Ismail, S., & Tedetti, M. (2020). Microplastics in surface waters of the Gulf of Gabes, southern Mediterranean Sea: Distribution, composition and influence of hydrodynamics. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 242(May), 106832. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2020.106832>
- Zhang, K., Xiong, X., Hu, H., Wu, C., Bi, Y., Wu, Y., Zhou, B., Lam, P. K. S., & Liu, J. (2017). Occurrence and Characteristics of Microplastic Pollution in Xiangxi Bay of Three Gorges Reservoir, China. *Environmental Science and Technology*, 51(7), 3794–3801. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00369>
- Zhang, W., Zhang, S., Zhao, Q., Qu, L., Ma, D., & Wang, J. (2020). Spatio-temporal distribution of plastic and microplastic debris in the surface water of the Bohai Sea, China. *Marine Pollution Bulletin*, 158(July), 111343. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111343>
- Zhang, Y., Kang, S., Allen, S., Allen, D., Gao, T., & Sillanpää, M. (2020). Atmospheric microplastics: A review on current status and perspectives. *Earth-Science Reviews*, 203, 103118. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103118>
- Zhao, S., Ward, J. E., Danley, M., & Mincer, T. J. (2018). Field-Based Evidence for Microplastic in Marine Aggregates and Mussels: Implications for Trophic Transfer. *Environmental Science and Technology*, 52(19), 11038–11048. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03467>
- Zheng, Y., Li, J., Cao, W., Jiang, F., Zhao, C., Ding, H., Wang, M., Gao, F., & Sun, C. (2020). Vertical distribution of microplastics in bay sediment reflecting effects of sedimentation dynamics and anthropogenic activities. *Marine Pollution Bulletin*, 152(December 2019), 110885. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.110885>
- Zhu, J., Zhang, Q., Li, Y., Tan, S., Kang, Z., Yu, X., Lan, W., Cai, L., Wang, J., & Shi, H. (2019). Microplastic pollution in the Maowei Sea, a typical mariculture bay of China. *Science of the Total Environment*, 658, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.192>
- Zobkov, M. B., & Esiukova, E. E. (2018). Microplastics in a Marine Environment: Review of Methods for Sampling, Processing, and Analyzing Microplastics in Water, Bottom Sediments, and Coastal Deposits. *Oceanology*, 58(1), 137–143. <https://doi.org/10.1134/S0001437017060169>